JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND 472.

MIT 12 FIGUREN IM TEXT.

1929

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt des 472. Bandes.

Seite

Julius v. Braun, Über den thermischen und hydrolytischen Zerfall basischer und phenolischer Diphenylmethanderivate und die Synthese optisch aktiver aromatischer Verbindungen . . 1

Julius v. Braun und Otto Bayer, Katalytische Hydrierungen unter Druck in Gegenwart von Nickelsalzen XIII: α- und β-Oxy- und Aminoderivate des Anthracens 90

Julius v. Braun, Wilhelm Teuffert und Karl Weißbach, Über den Zerfall quartärer Ammonium- und Sulfoniumhydroxyde. IV 121

C. Weygand, Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus organischer Substanzen. Mit 4 Figuren im Text . . . 143

Gust. Komppa, Studien in der Fenchenreihe. II. Über ein homologes Isofenchen 179

A. Windaus und E. Auhagen, Umlagerungsversuche am Ergosterin. Mit 2 Figuren im Text 185

A. Windaus, W. Bergmann und A. Lüttringhaus, Über einige Umsetzungen des Ergosterinperoxyds 195

W. Borsche, W. Müller und C. A. Bodenstein, Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen VI: p-Chinon-dihydrazone aus p-Oxyazoverbindungen. 201

Karl Josephson, Neue Derivate der Monoaceton-glucose. Über Umlagerungsreaktionen in der Kohlenhydratgruppe. I . . 217

Karl Josephson, Über Triphenylmethyl-äther einiger Di- und Trisaccharide. Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Maltose, Saccharose und Raffinose 230

J. R. Katz und P. J. P. Samwel, Die Ausbreitung hochmolekularer Substanzen zu sehr dünnen Schichten auf einer Wasseroberfläche und ihr Wert als Untersuchungsmethode für Form und Größe von Molekül und Micelle. Mit 6 Figuren im Text. 241

Hans Reihlen, A. Gruhl und G. v. Hessling, Über den photochemischen und oxydativen Abbau von Carbonylen . . 268

K. v. Auwers und F. Bergmann, Weitere Untersuchungen über die relative Haftfestigkeit organischer Radikale 287

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Auhagen, E., siehe A. Windaus.
Auwers, K. v., und F. Bergmann 287.
Bayer, O., siehe J. v. Braun.
Bergmann, F., siehe K. v. Auwers.
Bergmann, W., s. A. Windaus.
Bodenstein, C. A., siehe W. Borsche.
Borsche, W., W. Müller und C. A. Bodenstein 201.
Braun, J. v. 1.
Braun, J. v., und O. Bayer 90.
Braun, J. v., W. Teuffert und K. Weißbach 121.
Gruhl, A., siehe H. Reihlen.
Hessling, G. v., siehe H. Reihlen.
Josephson, K. 217. 230.
Katz, J. R., und P. J. P. Samwel 241.
Komppa, G. 179.
Lüttringhaus, A., siehe A. Windaus.
Müller, W., siehe W. Borsche.
Reihlen, H., A. Gruhl und G. v. Hessling 268.
Samwel, P. J. P., siehe J. R. Katz.
Teuffert, W., siehe J. v. Braun.
Weißbach, K., s. J. v. Braun.
Weygand, C. 143.
Windaus, A. und E. Auhagen 185.
Windaus, A., W. Bergmann und A. Lüttringhaus 195.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

472. Band

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

Über den thermischen und hydrolytischen Zerfall basischer und phenolischer Diphenylmethanderivate und die Synthese optisch aktiver aromatischer Verbindungen;

von *Julius v. Braun.*

(Mitbearbeitet von Ernst Anton, Werner Haensel und Georg Werner.)

(Eingelaufen am 15. April 1929.)

Daß aliphatische und fettaromatische Ketone, wie Aceton und Acetophenon, sich mit tertiären aromatischen Basen unter dem Einfluß wasserfreien Chlorzinks im Verhältnis 1 Mol: 2 Mol zu Diphenylmethanderivaten kondensieren, weiß man seit den schon lange zurückliegenden grundlegenden Arbeiten Döbners[1]); daß eine gleichartige Kondensation auch bei primären Basen unter dem Einfluß wäßriger Salzsäure durchgeführt werden kann, zeigte erst vor nicht sehr langer Zeit B. Homolka[2]), dem es auf diesem Wege gelang, das C,C-Dimethyl-diamino-diphenylmethan $(CH_3)_2C(C_6H_4NH_2)_2$ und das C,C-Methyläthyl-diamino-diphenylmethan $CH_3(C_2H_5)C(C_6H_4NH_2)_2$ zu gewinnen; abgesehen davon, daß die Reaktion entsprechend der größeren Trägheit des Ketoncarbonyls im Aceton und Methyläthyl-keton zu ihrer Durchführung schärfere Bedin-

[1]) B. 12, 810 (1878); A. 242, 333 (1887).
[2]) D. R. P. 399141, Friedländer XIV, 721.

Digitized by Google

gungen (Erhitzen auf 150—160° unter Druck) verlangt, als man sie z. B. für die gleichartige Kondensation von Formaldehyd mit Anilin und dessen Derivaten längst kennt, scheint sie auf den ersten Blick nichts im Prinzip Neues und auch keine Angriffspunkte für eine vertiefte chemische Erforschung zu bieten.

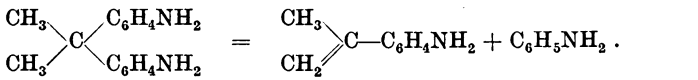
Ein solcher Angriffspunkt bot sich uns vor einiger Zeit, als wir mit der Weiterführung von Beobachtungen beschäftigt waren, die auf dem Gebiete der aromatischen Dihydrazine liegen. Das Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin $CH_2[C_6H_4N\cdot(CH_3)NH_2]$ zeichnet sich bekanntlich[1]) durch ein sehr merkwürdiges, stark differenziertes Verhalten Carbonylverbindungen gegenüber aus, mit denen es — auch wenn sie scheinbar nur minimale Verschiedenheiten in ihrem Bau zeigen — teils mit größter Leichtigkeit, teils sehr schwer bzw. gar nicht in Reaktion tritt, und ähnliches findet sich auch bei seinen N-Alkylhomologen. Um dieser stark abgestuften Reaktionsfähigkeit weiter nachzugehen, war es wünschenswert, auch das Kohlenstoffskelett des Dihydrazins zu variieren und dazu gehörte u. a. die Einführung von Kohlenwasserstoffresten in die zentrale Methylengruppe. Als nun zu diesem Zweck die Versuche von Homolka mit Anilin und Monomethylanilin wiederholt wurden, zeigte sich, daß seine Beobachtungen eine kleine Lücke aufweisen: wohl entstehen die von ihm isolierten Diamine als hauptsächlichste Reaktionsprodukte, es gelingt aber bei ihrer Reinigung durch Destillation in allerdings nur äußerst geringer Menge Begleitstoffe zu fassen, die nur ein N-Atom im Molekül enthalten, ungesättigt sind und z. B. bei Verwendung von Aceton und Anilin bzw. Methylanilin als Ausgangsmaterialien den Formeln $CH_3C(:CH_2).C_6H_4NH_2$ und $CH_3.C(:CH_2).C_6H_4NHCH_3$ entsprechen.

Das Auftreten dieser ungesättigten Basen ließ vor allem die folgenden drei Deutungen zu:

1. es war denkbar, daß sie sich im Verlaufe der Destillation durch in Spuren stattfindenden Zerfall des Diaminmoleküls bilden:

[1]) J. v. Braun und Mitarbeiter, B. 41, 2169, 2604 (1908); 43, 1495 (1910); 46, 3949 (1913); 50, 42 (1917).

Digitized by Google



2. es war möglich, daß dieser Zerfall des Moleküls in geringem Umfang schon vor der Destillation durch das extrem hohe Erhitzen in saurer Lösung erfolgt, und

3. es erschien nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion des Ketons mit der aromatischen Base, ähnlich wie man es für das Chloral und die aromatischen Aldehyde weiß[1]), in 2 Stufen verläuft:

$$(CH_3)_2C:O + C_6H_5NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH).C_6H_4NH_2.$$

$$(CH_3)_2C(OH).C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C(C_6H_4NH_2)_2.$$

und daß von dem auf der ersten Stufe gebildeten Hydrol ein kleiner der Kondensation mit einem weiteren Molekül Amin entgehender Teil unter Wasseraustritt sich in die ungesättigte Base verwandelt.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten zu treffen und einen exakten Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, gelang uns nicht, so lange wir im Bereich der von Aceton und seinen nächsthöheren Homologen sich ableitenden Verbindungen blieben; wohl zeigten sich Andeutungen dafür, daß ungesättigte Amine der oben erwähnten Art beim Trockenerhitzen der Diamine entstehen; wohl war es möglich, ihr Auftreten beim Erhitzen der sauren wäßrigen Lösungen der Diamine wahrscheinlich zu machen, aber die dabei gebildeten Mengen erwiesen sich für ein genaues Studium der Verhältnisse als viel zu unbedeutend. Eine kleine Steigerung der Mengen trat ein, als wir zum Methyl-n-butylketon $CH_3.CO.C_4H_9$ und Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ griffen, aber erst mit Hilfe cyclischer Ketone, von denen wir namentlich das Cyclohexanon und sein meta-Methylderivat eingehend berücksichtigten, konnten wir einerseits eine Klärung der Umsetzungen, die sich in saurer wäßriger Lösung zwischen einer Carbonylverbindung und einem aromatischen Amin abspielen, herbeiführen und andererseits auch Erfahrungen sammeln, die sich für die

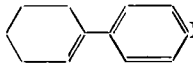
[1]) Vgl. weiter unten.

Digitized by Google

präparative Behandlung der Produkte aus offenen Ketonen als bedeutungsvoll erwiesen.

Wir stellten insbesondere Folgendes fest:

1. Qualitativ stellen sich cyclische Ketone den offenen ganz zur Seite, denn sie liefern mit aromatischen Basen neben Diaminen (wie a) ungesättigte Basen (wie b); aber erstens

a) b)  ;

erfolgt die Umsetzung leichter, so daß ihr Verlauf bei Wasserbadtemperatur in offenen Gefäßen verfolgt werden kann und zweitens werden die ungesättigten Amine in procentual beträchtlich größerer Menge gebildet, so daß wir sie ohne übermäßig große Schwierigkeiten in zur Untersuchung genügender Menge fassen konnten.

2. Der thermische Zerfall eines Diamins gemäß 1. (S. 2) läßt sich erreichen, ist aber so geringfügig, daß er allein zur Erklärung der Bildung der ungesättigten Basen gemäß der ersten der drei oben aufgestellten Annahmen nicht herangezogen werden kann.

3. Im Gegensatz hierzu findet eine recht merkliche Bildung von ungesättigter Base und Ausgangsamin — ohne gleichzeitige irgendwie nennenswerte Bildung von Keton — statt, wenn man das Diamin in wäßriger saurer Lösung erwärmt, ebenso wie umgekehrt:

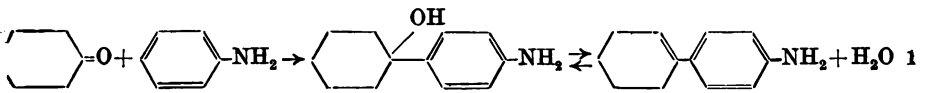
4. Ausgangsamin und ungesättigtes Amin sich in saurer wäßriger Lösung weitgehend zum Diamin vereinigen.

5. Diese Vereinigung findet auch bei Abwesenheit von Wasser durch Erwärmen der Salze der beiden Basen statt.

6. Addiert man an das ungesättigte Amin Bromwasserstoff und ersetzt das Halogen durch Hydroxyl, so erhält man äußerst labil gebaute Carbinolbasen, die sich in saurer Lösung schnell in die ungesättigten Basen verwandeln.

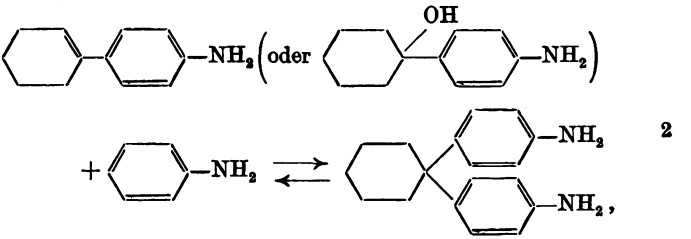
7. In saurer wäßriger Lösung sind die ungesättigten Amine beständig, insbesondere erleiden sie keine nennenswerte Spaltung in Keton und Ausgangsbase.

Die Gesamtheit dieser Tatsachen zwingt zu dem Schluß, daß die Reaktion zwischen einem Keton und einem aromatischen Amin in zwei Stufen verläuft: im Sinne der Gleichung



1

wird primär das ungesättigte bzw. das neben ihm *in kleiner Menge* existenzfähige Oxyamin gebildet und im Gleichgewicht ist die linke Seite höchstens in Spuren vertreten; in zweiter Phase schließt sich daran die Umsetzung:



2

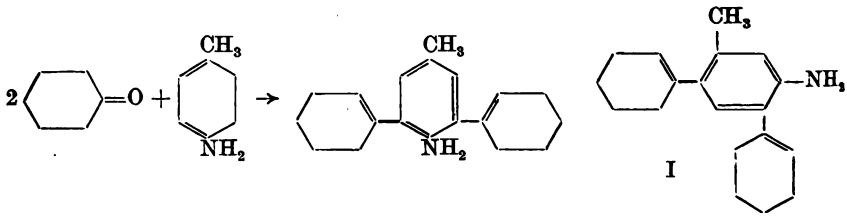
die im Gegensatz zur ersten zu einem Gleichgewicht führt, dessen Lage von der Natur der Stoffe und den äußeren Bedingungen abhängen wird, in dem aber im Gegensatz zu 1 die linke Seite in nicht unerheblichem Betrage vertreten ist.

Wir haben uns verschiedentlich bemüht, den im Sinne dieser Auffassung zu erwartenden *gleichen Endzustand*, sowohl ausgehend von der linken wie von der rechten Seite der Gleichung 2, zu erreichen, sind aber nicht zu ganz übereinstimmenden Werten gekommen. Mit Rücksicht darauf, daß ein viele Tage langes Erwärmen nötig ist, um das Gleichgewicht zu erreichen, mit Rücksicht darauf, daß dabei in kleinem Umfang sekundäre Prozesse sich störend bemerkbar machen können, mit Rücksicht endlich darauf, daß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung von links und rechts verschieden sein könnte, möchten wir in dieser Diskrepanz einstweilen noch keine Erschütterung unserer Auffassung vom Reaktionsverlauf, die durch weiter mitzuteilende Tatsachen gestützt wird, erblicken, werden uns aber bemühen, sie durch Verbesserung unserer Arbeitsmethoden nach Möglichkeit zu verringern.

Da Reaktion 1 praktisch nicht umkehrbar ist, so wäre auf den ersten Blick zu erwarten, daß 1 Mol. Keton und 2 Mol. aromatisches Amin zum selben Endgleichgewicht wie

Digitized by Google

1 Mol. aromatisches Amin und 1 Mol. ungesättigtes Amin führen müßten; das ist indessen entfernt nicht der Fall und zwar aus zwei Gründen: einmal findet unter dem Einfluß der wäßrigen Säure bei der langen Dauer der Reaktion in nicht zu vernachlässigendem Maße eine Selbstkondensation des Ketons statt, dann aber sind sowohl das ungesättigte Amin wie das Diamin imstande, sich mit dem Keton weiter zu kondensieren: die Diamine, die man aus Ketonen und Aminen direkt erhält, sind — im Gegensatz zu den aus ungesättigten Aminen und aromatischen Aminen nach 2 entstehenden Stoffen — nicht rein, sondern enthalten höher siedende stickstoffärmere Begleiter. Es war uns von vornherein wahrscheinlich, daß hier Verbindungen vorliegen, die durch Eingriff des in der Reaktionsmasse noch vorhandenen Ketons in die nach 1 bzw. 2 gebildeten Amine zustande kommen, wobei natürlich angenommen werden mußte, daß dieser Angriff in o-Stellung zur NH_2-Gruppe erfolgt. Das ist, wie uns Versuche an solchen p-substituierten Basen, wie p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Cyclohexylanilin gezeigt haben, in der Tat der Fall, nur bleibt hier die Reaktion bemerkenswerterweise auf Stufe 1 stehen: man kann, wenn man die Reaktion energisch genug durchführt, beide zu NH_2 ortho-ständigen H-Atome in die Reaktion einbeziehen, erreicht aber nur die Einführung von z. B. Cyclohexenylresten, ohne daß das so

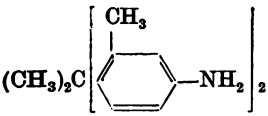


I

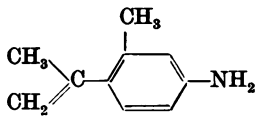
gebildete ungesättigte Amin in nennenswertem Umfang einer weiteren Reaktion nach 2 unterliegt. Die Vermutung lag nahe, daß die Schuld an dieser Verschiebung des Gleichgewichtes ganz nach links in 2 hier die durch NH_2 bedingte sterische Hinderung trägt und das veranlaßte uns, diesen sterischen Einfluß an weiteren passend gewählten Beispielen zu prüfen. Wir fanden — und damit wird natürlich unsere

Digitized by Google

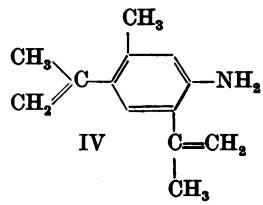
Auffassung von dem Ablauf der Kondensationsreaktion in getrennten Stufen nach 1 und 2 weiter gestützt —, daß ganz analoge Erscheinungen auftreten, wenn man einerseits m-Toluidin statt Anilin und andererseits o-Methyl-cyclohexanon statt Hexanon verwendet: das erstere liefert mit Cyclohexanon selbst bei höherer Temperatur kein Diamin, sondern nur die Base I und selbst mit Aceton wird nicht in wahrnehmbarem Umfang II gebildet, sondern es entstehen nur, und dazu in verhältnismäßig geringem Umfang, das 3-Methyl-4-isopropenyl-anilin (III) und das 3-Methyl-4,6-diisopropenyl-anilin (IV).



II



III



IV

Auch die Umsetzung von fertig gebildetem III verläuft nicht nur mit m-Toluidin mit kaum meßbarer Geschwindigkeit, sondern sie geht auch mit Anilin außerordentlich viel träger vor sich, als die weiter unten geschilderte Umsetzung von p-Isopropenylanilin mit Anilin.

Was das o-Methyl-cyclohexanon betrifft, so wird aus ihm und Anilin in einer sehr träge verlaufenden Umsetzung nur die ungesättigte Base gemäß Schema 1 erhalten und noch träger findet die Bildung analog gebauter Stoffe mit Hilfe von Campher und Menthon statt.

Daß aromatische Aldehyde und Aniline Triphenylmethanderivate, ähnlich wie es nach unseren Feststellungen Ketone tun, auch in zwei voneinander getrennten Reaktionsstufen liefern, das kann man wohl auf Grund von zwei Tatsachen annehmen: einmal, weil es bei Anwendung eines aromatischen Aldehyds und zweier verschiedener aromatischer Amine gelingt, als Hauptprodukt ein einheitliches, *gemischtes* Diamin zu fassen[1]), und zweitens, weil es bekanntlich nach Albrecht[2]) möglich ist, in wäßriger stark saurer Lösung aus molekularen

[1]) Vgl. z. B. D. R. P. 48928, Friedländer II, 28.
[2]) B. 21, 3293 (1888).

Digitized by Google

Mengen Aldehyd und Amin neben etwas Diamin das Hydrol V zu isolieren, das durch nachfolgende Kondensation mit einem zweiten Molekül Amin sich in ein Diamin der Triphenylmethanreihe überführen läßt:

V $C_6H_5CH(OH).C_6H_4N(CH_3)_2 + C_6H_5N(CH_2)_2$
$= H_2O + C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Bei der Durchmusterung des auf diese Tatsachen bezüglichen experimentellen Materials fiel uns nun eines auf: während die Hydrolbildung (1a) in wäßriger saurer Lösung bei Wasserbadtemperatur verläuft, ist es scheinbar nötig, um zu Triphenylmethanbasen, sowohl ausgehend von Hydrolen (2a) als auch direkt von Aldehyden, zu gelangen, energischere Kondensationsbedingungen (Erhitzen mit H_2SO_4, $ZnCl_2$) anzuwenden; wenigstens gelang es uns in der wissenschaftlichen Literatur nicht, einen einzigen Hinweis darauf zu finden, daß die Kondensationen auch unter gemäßigteren Bedingungen glatt durchführbar sind. Das würde aber bedeuten, daß Reaktion 2a sich viel träger als Reaktion 1a abspielt und würde sie in einen nicht ganz verständlichen Gegensatz zu Reaktion 2 stellen. Wir haben daher, nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Reaktion 2 auch bei offenen Ketonen und bei aliphatischen Aldehyden (vgl. weiter unten) leicht in wäßriger Lösung abläuft, die Verhältnisse in der aromatischen Reihe einer Prüfung unterzogen und stellten fest, daß sie ganz anders liegen, als man nach bisherigen Angaben hätte annehmen können: die Kondensationen 1a und 2a finden in wäßriger saurer Lösung sehr leicht, ja noch viel leichter als bei nichtaromatischen Carbonylkomponenten statt, so daß z. B. die in der präparativen Laboratoriumspraxis übliche Darstellung von Leukomalachitgrün oder Leukomethylviolett mit Hilfe von $POCl_3$ oder $ZnCl_2$ viel bequemer durch Erwärmen in saurer wäßriger Lösung ersetzt werden kann.[1]) — Aber bei diesen Versuchen fanden wir noch folgende überraschende Tatsache: *setzt man*

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Von Herrn Prof. Fierz erfuhren wir ganz kürzlich, daß Leukomalachitgrün technisch vielfach mit Hilfe konz. wäßriger Salzsäure dargestellt wird.

Digitized by Google

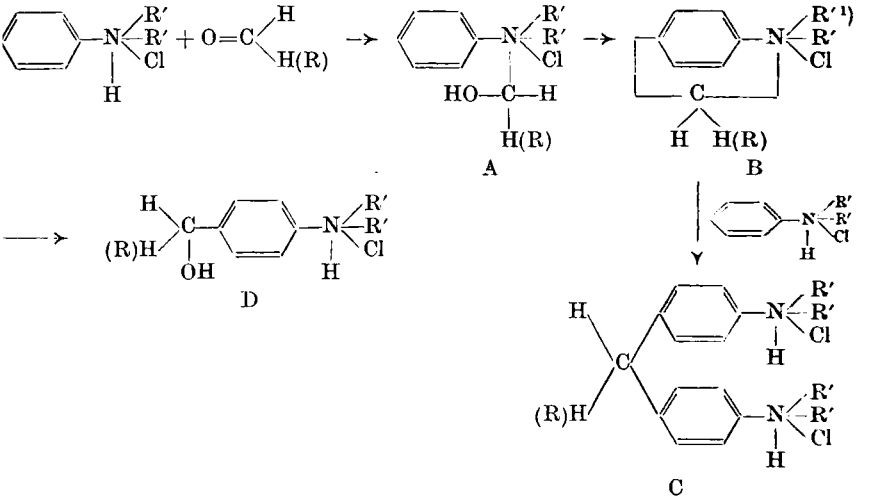
einen aromatischen Aldehyd mit 2 Mol. einer aromatischen Base zum Triphenylmethanderivat um, so bildet sich letzteres bedeutend schneller, als wenn 1 Mol. fertiges Hydrol und 1 Mol. aromatisches Amin unter völlig gleichen Bedingungen aufeinander einwirken, und das bedeutet, allgemein gesprochen, daß die aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Base in wäßriger Lösung zunächst entstehenden Umsetzungsprodukte etwas Aktiveres als die durch weitere Verarbeitung isolierten Hydrolbasen darstellen. Einen Grenzfall dieser Erscheinung hat der eine von uns vor Jahren[1]) am Beispiel des Formaldehyds beobachtet: während sich CH_2O und Amine wie $C_6H_5N(CH_3)_2$ in wäßrig-saurer Lösung glatt zu Diaminen, wie $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]$, umsetzen, ist das Hydrol $OH.CH_2.C_6H_4N(CH_3)_2$ einem zweiten Aminmolekül gegenüber unter gleichen Bedingungen fast reaktionslos und läßt sich erst durch Erhitzen mit Chlorzink u. dgl. in das Diamin überführen. Der entgegengesetzte Grenzfall liegt beim Tetramethyldiamidobenzhydrol $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$ vor: denn es kondensiert sich mit aromatischen Basen in wäßrig-saurer Lösung mit größter Leichtigkeit zu Triphenylmethanderivaten.

Wir glauben, daß man zu einem Verständnis all dieser Erscheinungen kommen kann, wenn man annimmt, daß die Kondensation eines aromatischen Amins mit einem Carbonylkörper in saurer Lösung über den Stickstoff erfolgt und über die primären Additionsprodukte A zu den aktiven Zwischenformen B führt, die sich leicht mit einem weiteren Amin-Molekül zu C kondensieren können, beim Isolieren aber in die reaktionsträgeren Oxyverbindungen D übergehen; diese zeigen nur dann die Reaktionsfähigkeit der Formen B, wenn sie eben — und das ist beim Tetramethyldiaminobenzhydrol [$R = C_6H_4N(CH_3)_2$] der Fall — in saurer Lösung sich leicht in B zurückverwandeln.

Für diese Auffassung, nach welcher auch die Gleichung 1 auf S. 5 sich aus mehreren im gleichen Sinne wie unten ableitbaren Zwischenphasen zusammensetzen muß, spricht u. a. die von Albrecht festgestellte Tatsache, daß die Hydrol-

[1]) J. v. Braun und O. Kruber, B. **45**, 1977 (1912).

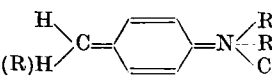
Digitized by Google



basen nur bei einem gewaltigen Überschuß von HCl gefaßt werden können: *dann* wird in B der Ring durch HCl-Anlagerung, die so der Vereinigung mit einem zweiten Aminmolekül wirksame Konkurrenz bietet, gesprengt. Vielleicht stellt auch Reaktion 2a gar keine Kondensation dar, sondern kommt dadurch zustande, daß neben den Hydrolformen immer die Formen B — meist allerdings wohl nur in geringer Menge — vorhanden sind und diese eine Additionsreaktion erleiden; es würden dann sowohl Reaktion 2 als auch Reaktion 2a in einer Anlagerung bestehen und nur die Art dieser Anlagerung ist in beiden Fällen verschieden. — Wir möchten am Schluß dieser Betrachtungen nicht unerwähnt lassen, daß auch aliphatische Aldehyde sich aromatischen Aminen gegenüber nicht anders als Ketone verhalten; die primären Amine eignen sich freilich für die Untersuchung der Verhältnisse nicht, da sie in bekannter Weise den alle anderen möglichen Umsetzungen überschattenden Chinolinringschluß — auch hier setzt die Reaktion am Stickstoff ein — erleiden. Aber

---

[1]) Bzw.



Digitized by Google

beim Acetaldehyd zeigte Trillat[1]), daß es sich mit Dimethylanilin unter dem Einfluß 20-proc. Schwefelsäure zum Tetramethyl-diamino-diphenyläthan vereinigt. Wir ergänzten diese vereinzelt stehende Beobachtung durch eine genauere Untersuchung des Verhaltens von n-Butyraldehyd zu Dimethylanilin und stellten fest, daß als Hauptreaktionsprodukt das Diamin $C_3H_7.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, daneben in sehr untergeordneter Menge das ungesättigte Amin entsteht.

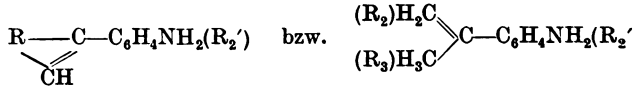
Während die Isolierung der für die oben beschriebenen Versuche benötigten *bicyclischen* ungesättigten Amine sich zwar als durchführbar, wenn auch — namentlich beim Cyclohexanon selber — wegen der immerhin geringen Ausbeuten als mühsam erwiesen hatte, blieben unsere Versuche, ungesättigte Basen vom Typus des Isopropenylanilins in mehr als Spuren zu fassen, lange Zeit ohne Erfolg. Weder längeres Erhitzen der Diamine für sich, noch Trockendestillation ihrer Salze führte zum Ziel. Nach vielen Tastversuchen fanden wir endlich den richtigen Weg, als wir dazu übergingen, die Trockendestillation in Gegenwart einer *nur kleinen Menge* Säure durchzuführen. Wir sagten uns, daß wenn ein Salz wie z.B. $(CH_3)_2C(C_6H_4NH_2.HCl)_2$ in Gegenwart der zugehörigen Base sich thermisch in $CH_3.C(:CH_2).C_6H_4NH_2.HCl$ und $C_6H_5NH_2.HCl$ spalten würde, das freie Diamin aus den zwei Salzmolekülen zum mindesten einen Teil der Säure an sich reißen, dann das eine und andre niedrig siedende Monoamin abdestillieren und dann das Spiel von neuem beginnen würde. Diese Voraussicht erwies sich als richtig: man braucht, um eine Spaltung durchzuführen, ein aus einem Keton oder aliphatischen Aldehyd dargestelltes Diamin bloß mit einer ganz kleinen Menge ($^1/_{50}$—$^1/_{100}$ Mol) Mineralsäure zu versetzen, durch schwaches Erwärmen die Salzbildung herbeizuführen und, am besten im Vakuum, zu destillieren: die Ausbeute an Spaltprodukten ist zwar nicht quantitativ, meist beträgt sie aber um 60 Proc. und steigt in einigen Fällen auf über 80 Proc.; es ist theoretisch interessant, daß nur starke Säuren (HCl, HBr, H_2SO_4) sich für die Spaltung eignen, schwächere, wie PO_4H_3, $CCl_3.CO_2H$, wirken weit weniger gut, weil sie

[1]) C. r. **128**, 113 (1899).

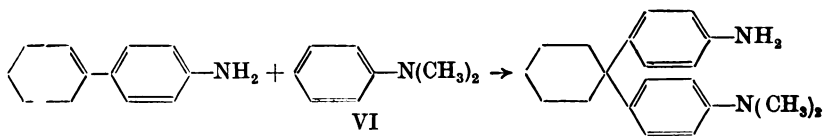
Digitized by Google

offenbar leicht bei höherer Temperatur dissoziierende Salze geben.

Die Möglichkeit, ungesättigte bicyclische und monocyclische Aniline vom Typus



in praktisch unbeschränkter Menge zu gewinnen, erwies sich in mehreren Richtungen wertvoll. Sie versetzte uns einmal in die Lage, die an den Produkten der Kondensation mit cyclischen Ketonen ausgeführten Versuche mit den aus offenen Carbonylverbindungen erhaltenen Verbindungen zur Kontrolle zu wiederholen; sie gab uns zweitens Gelegenheit, Diamine von unsymmetrischen Bau z. B. im Sinne der Gleichung



in großer Mannigfaltigkeit zu gewinnen und sie erlaubte uns drittens die lange Reihe dieser ungesättigten N-haltigen Verbindungen, die nichts weiter als basische Derivate des Styrols und in der Vinylgruppe alkylierter Styrole sind, auf ihr Polymerisationsvermögen hin zu prüfen.

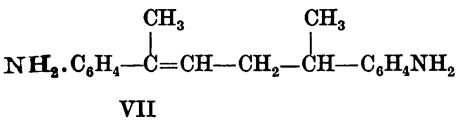
In bezug auf den ersten Punkt möchten wir kurz bemerken, daß die für das p-Cyclohexenyl-anilin mitgeteilten Tatsachen bei anderen Stoffen voll und ganz wiedergefunden wurden: weder $CH_3.C(:CH_2).C_6H_4NH_2$ noch $CH_3.C(:CHCH_3).C_6H_4NH_2$ werden z. B. durch Säuren unter Bildung von Aceton bzw. Methyläthylketon gespalten.

Was den zweiten Punkt betrifft, so bieten die unsymmetrischen Derivate des Diphenylmethans (gemäß VI) ein besonderes Interesse in bezug auf die Frage, welcher von den beiden aromatischen Basenresten sich am leichtesten abspalten läßt, da sich daraus die relative Bindungsfestigkeit der verschieden substituierten aromatischen Kerne am Kohlenstoff ableiten lassen muß; wir haben diese Frage, die ein gesondertes längeres Studium erforderlich machen wird, erst an

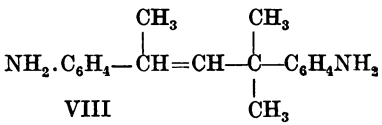
Digitized by Google

einigen Beispielen geprüft und z. B. festgestellt, daß der Rest $-C_6H_4NH_2$ fester als $-C_6H_5N(CH_3)_2$ an dem zentralen C-Atom gebunden ist.

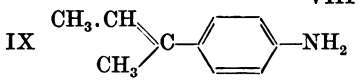
Was den dritten Punkt betrifft, so hatte sich herausgestellt, daß das Cyclohexenyl-anilin kaum Neigung zu einer Polymerisation zeigt. Ganz anders verhält sich Isopropenylanilin: schon bei Raumtemperatur, schneller bei 100°, verändert es sich und geht schließlich ganz vorwiegend in ein einheitliches Dimeres über, das ungesättigt ist, sich unter Aufnahme von 2H zu einem gesättigten Diamin hydrieren läßt und demnach kein Cyclobutan-derivat, sondern eine Verbindung mit offener Kette von der Formel VII oder VIII



VII



VIII



IX

(von denen VII wahrscheinlicher ist) darstellt. Das Isopropenylanilin schließt sich also dem α-Methylstyrol, $CH_3.C(:CH_2).C_6H_5$, an, dessen Wärmepolymerisation[1]) — im Gegensatz zur Polymerisation durch Katalysatoren — im wesentlichen auch zu einem ungesättigten offenen Dimeren führt; der Unterschied besteht nur darin, daß, während die α-Methylstyrol-Polymerisation sehr langsam verläuft (sie beträgt nach 10-stündigem Erhitzen auf 180° nur 25 Proc.), sein Aminoderivat darin viel umsetzungsfreudiger ist, denn die Umwandlung ist bei 100° nach einigen Stunden im wesentlichen beendet. Sehr sonderbar — und wiederum zu einem längeren Sonderstudium verlockend — liegen die Verhältnisse bei den Homologen und bei den Abkömmlingen des p-Isopropenylanilins. Daß Verbindungen wie IX ähnlich dem Cyclohexenylanilin ein kaum merkliches Polymerisationsbestreben zeigen, erscheint nach dem, was man in der Kohlenwasserstoffreihe weiß, verständlich. Nicht unverständlich ist ferner die Tatsache, daß z. B. das *krystallisierte* N-Acetyl-

[1]) Vgl. Staudinger und Breusch, B. 62, 442 (1929).

Digitized by Google

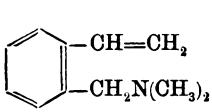
isopropenyl-anilin oder der *feste* Phenylthioharnstoff der Base (die *selber flüssig* ist) sich unverändert halten: die Krystallgitterkräfte halten die Moleküle offenbar zu fest verbunden, als daß sie sich verschieben und aneinander lagern könnten. Was aber ganz überraschend und zunächst unverständlich ist, das ist die Abnahme der Polymerisationsfähigkeit beim Übergang zum flüssigen N-Monomethyl- und niedrig schmelzenden N-Dimethyl-isopropenyl-anilin [$CH_3.C(:CH_2).C_6H_4NHCH_3$ und $CH_3.C(:CH_2).C_6H_4N(CH_3)_2$], die beide bei 100° sich nur äußerst wenig verändern. Dieser Einfluß der Alkylierung des Stickstoffs dürfte einstweilen schwer zu erklären sein, wenn auch bereits ein Analogiefall bekannt ist: die Base X, die durch Hofmannsche Aufspaltung des Tetrahydro-isochinolins entsteht, ist [im Gegensatz zu dem leicht polymerisierbaren o-Methylstyrol[1])] recht beständig; es fehlt hier freilich noch die Kenntnis der entsprechenden primären Base.

Für die Konstitution der im vorhergehenden beschriebenen basischen Stoffe ist angenommen worden, daß der Keton- bzw. Aldehydrest, abgesehen von den auf S. 6 erwähnten Fällen, sich in die p-Stellung zum N begibt; diese von vornherein kaum Zweifel bedingende Annahme läßt sich nicht nur durch Analogiegründe stützen, sondern dadurch direkt beweisen, daß das aus Cyclohexenyl-anilin durch Reduktion entstehende Cyclohexyl-anilin sich identisch erweist mit der wohlbekannten para-Verbindung, die vor etlichen Jahren von Kursanoff[2]) durch para-Nitrierung des Cyclohexyl-benzols und Reduktion der Nitrogruppe gewonnen wurde. Ebenso sicher erscheint uns die Konstitution der aus gemischten methylhaltigen Ketonen ($CH_3.COC_2H_5$, $CH_3COC_4H_9$) entstehenden ungesättigten Basen zu sein: man kann wohl mit größter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Doppelbindung nach dem größeren Alkylrest hin gelegt wird und nicht, daß eine doppelt gebundene Methylengruppe erzeugt wird. Unsicher erscheinen allein in ihrer Konstitution die von 3-Methylhexanon und 3-Methylpentanon sich ableitenden Stoffe; sie sind vollkommen einheitlich und stellen nicht Gemische von

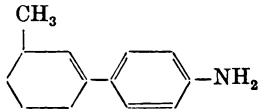
[1]) Emde, A. 391, 88 (1912). [2]) A. 318, 309 (1901).

Digitized by Google

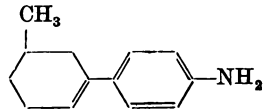
Strukturisomeren dar, welcher von den zwei möglichen Formen z. B. XI und XII sie aber entsprechen, ist ebenso unsicher



X



XI



XII

wie die Richtung, in welcher das zugehörige NH_2-freie Carbinol Wasser abspaltet[1]); wir haben diese Frage bisher unbeantwortet gelassen und uns einstweilen an die durch XI zum Ausdruck gebrachte Lage der Doppelbindung sowohl im Bereiche der Amine als auch der ihnen entsprechenden Phenole gehalten. —

Die Veranlassung, uns im Anschluß an die Amine mit den ihnen entsprechenden Phenolen zu befassen, gab die Feststellung, daß die bei den ersteren von uns festgestellten Tatsachen eine Unstimmigkeit gegenüber Erfahrungen zeigen, die man auf dem Gebiet der Kondensation von Phenolen mit Aldehyden und Ketonen gesammelt hatte.

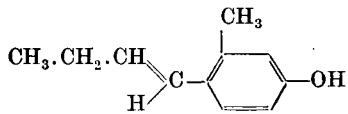
Wie zuerst Dianin im Jahre 1892[2]) an einer Reihe offener Ketone, später Schmidlin und Lang[3]) am Cyclohexanon und endlich Lunjak[4]) an einer Reihe aliphatischer Aldehyde gezeigt haben, treten alle diese Carbonylverbindungen ähnlich den aromatischen Aldehyden mit Phenol und einigen substituierten Phenolen sehr leicht zu Verbindungen $RCH.(C_6H_4OH)_2$ bzw. $R_2C(C_6H_4OH)_2$ zusammen, aber Produkte der Vereinigung von 1 Mol. Keton (oder Aldehyd) und 1 Mol. Phenol, wie sie bei Aminen als Begleiter der Diamine stets gefaßt werden können, sind hier nie beobachtet worden. Nur einmal erhielt Zincke[5]), als er Acetophenon auf Phenol einwirken ließ, zufällig und ohne den Versuch später reproduzieren zu können, das Carbinol $C_6H_5C(CH_3)(OH).C_6H_4OH$, das sich in einer zweiten Operation mit Phenol zum Diphenol kondensieren ließ. — Auch unsere Versuche, die Produkte der äquimolekularen Kondensation wenn auch in kleiner Menge zu

---

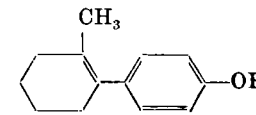
[1]) Wallach, Nachr. Gött. Ges. Wiss. **1905**, 12.
[2]) Ber. **25** [3] 334 (1892).
[3]) Ber. **43**, 2806 (1910).
[4]) C. 1904, I, 1650.
[5]) A. **363**, 246 (1908).

Digitized by Google

fassen und somit zu zeigen, daß die Reaktion, wie in der Aminreihe, in zwei Stufen verläuft, waren zunächst erfolglos, als wir die von bisherigen Bearbeitern verwendeten Komponenten heranzogen. Aber die in der Aminreihe gesammelten Erfahrungen wiesen uns den Weg, den wir zu gehen hatten: als wir nämlich zu solchen Carbonylverbindungen wie 2-Methylhexanon und solchen Phenolen wie m-Kresol griffen, bei denen zu erwarten war, daß die zu 2 analoge Reaktion infolge sterischer Behinderung sich nicht voll auswirken kann, zeigte sich in der Tat, daß beim Destillieren der Reaktionsprodukte sich ungesättigte Phenole wie



und



fassen lassen. Damit war eine Analogie im Reaktionsverlauf zwischen Aminen und Phenolen hergestellt und der Unterschied besteht nur darin, daß bei Phenolen offenbar das Gleichgewicht in der zu 2 analogen Reaktionsstufe unter den Bildungsbedingungen — viel niedrigere Temperatur! — sehr weit nach rechts verschoben ist.

Ein viel wesentlicherer Unterschied schien nach den bisher vorliegenden Beobachtungen bezüglich des Verhaltens der Diphenole bei der Hydrolyse in höheren Temperaturgraden vorzuliegen. Dianin, der die Verhältnisse an einer Anzahl von Produkten dieser Reihe untersucht hatte, stellte fest, daß sie beim Erhitzen mit Säuren in alkylierte Monophenole und Hydrochinon gespalten werden:

$$R_2C[C_6H_4OH]_2 + H_2O = R_2CH.C_6H_1OH + HO.C_6H_4OH.$$

Die gesättigten Monophenole konnte er leicht isolieren, Umformungsprodukte des Hydrochinons, das er, als solches, nicht fassen konnte, nahm er in harzigen Begleitstoffen, die bei der Reaktion stets reichlich auftreten, an. — Die Auffassung von Dianin, die zu einem prinzipiellen Gegensatz zwischen basischen und phenolischen Diphenylmethanderivaten führt, erwies sich aber als irrig. Wir konnten zunächst zeigen, daß Hydrochinon, das auch wir unter den Reaktionsprodukten

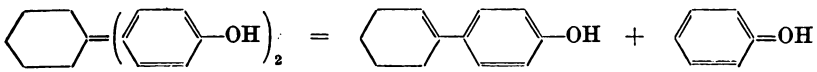
Digitized by Google

nie haben nachweisen können, unter den von Dianin angewandten Reaktionsbedingungen (Erwärmen mit konz. HCl auf 100°) *nicht* merklich verändert wird; und wir konnten weiter feststellen, daß unter den Reaktionsprodukten immer gewöhnliches Phenol und zwar 1 Mol pro 1 Mol Diphenol entsteht, daß aber die Menge des p-alkylierten Phenols nur einem halben Mol entspricht und etwa ebensoviel die nicht destillierbaren harzigen Nebenprodukte betragen. Das führte uns zu der Überzeugung, daß die Spaltung doch vielleicht — wie in der Aminreihe — primär nach der Gleichung

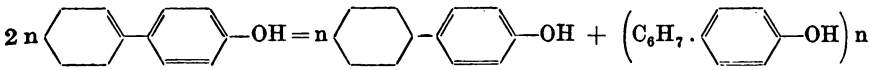
$$R_2C(C_6H_4OH)_2 + H_2O = R_2C(OH).C_6H_4OH + C_6H_5OH$$

verlaufen könnte, daß sich ihr aber vielleicht weitere Umformungen anschließen. Dem ist, wie sehr langwierige und mühsame Versuche zeigten, in der Tat so.

Wenn man die Diphenole — wir führten die Versuche am genauesten mit dem aus Cyclohexanon entstehenden Produkt aus — trocken destilliert, so erleiden sie einen ähnlichen Zerfall wie die Diamine:



nur findet dieser Zerfall bemerkenswerterweise in viel größerem Umfang statt: der größeren Bildungstendenz des Diphenols bei niedrigerer Temperatur entspricht eine viel größere Lockerung des Molekulargefüges bei höherer Temperatur. Man kann aber diesen Zerfallsprozeß nur dann einigermaßen glatt durchführen, wenn man schnell arbeitet. Destilliert man langsam, oder erhitzt die rein isolierten ungesättigten Phenole für sich, so erleiden sie eine sehr merkwürdige Veränderung: sie disproportionieren sich so, daß zur Hälfte gesättigte Phenole, zur Hälfte wasserstoffärmere, nicht destillierbare harzige Stoffe entstehen:



und dieselbe Umformung tritt endlich auf, wenn man sie mit Säuren behandelt.[1]) Damit waren die Beobachtungen

[1]) Vor vielen Jahren stellte Ladenburg (A., Suppl. 8, 88 [1872]) fest, daß das aus Anethol mit Alkali von ihm erhaltene Propenylbenzol

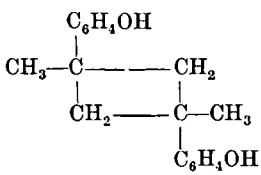
Digitized by Google

von Dianin restlos geklärt und es war eine prinzipielle Übereinstimmung mit dem Verhalten der Diamine geschaffen.

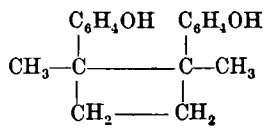
In beiden Fällen wird durch Hydrolyse Anilin bzw. Phenol aus dem Molekül herausgelöst; nur findet bei den Oxyverbindungen dieses Herauslösen bei 100° leichter statt und die nach Phenol- und Wasseraustritt gebildeten Stoffe sind nicht beständig, sondern verändern sich leicht weiter.[1])

Welcher Natur die dabei entstehenden Begleiter der gesättigten Phenole sind und welches der Verlauf der Disproportionierung ist, vermögen wir noch nicht sicher zu sagen. Wir halten es für wahrscheinlich, daß die primäre Reaktion in einer Di- oder Polymerisation zu einem Cyclobutan oder dessen Ringhomologen besteht, das weiter eine Ringspaltung erleidet, und zwar weisen auf diese Möglichkeit Beobachtungen am Aceton-Phenol-Kondensationsprodukt $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ hin. Wenn man es einer höheren Temperatur oder der Einwirkung von HCl aussetzt, so wird aus ihm — besonders glatt mit konz. HCl bei 100° — erstens Phenol und zweitens ein Dimeres des Isopropenylphenols $[CH_3.C(=CH_2).C_6H_4OH]_2$ gebildet, das gesättigt ist, zwei phenolische Hydroxylgruppen enthält und einer der Formeln A oder B, vermutlich A, entsprechen dürfte.

A



B



Es ist bei höherer Temperatur relativ beständig, liefert aber beim Erhitzen doch etwas p-Isopropylphenol. Vielleicht werden aus anderen Diphenolen ähnliche, der 4-, 6- oder noch höhergliedrigen Reihe angehörende Ringverbindungen gebildet, die in ihrem Bau viel labiler als A

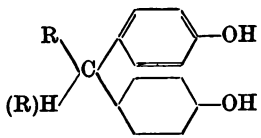
(Anol) $CH_3CH{=}CH.C_6H_4OH$ sich bei der Destillation und der Einwirkung von Säuren unter Braunfärbung verändert, ohne dieser Veränderung die später (B. 34, 1812 (1901) auch von Stoermer und Kahlert wahrgenommen wurde, weiter nachzugehen. Es sei ferner in diesem Zusammenhang erwähnt, daß nach Versuchen von Weger und Billmann (B. 36, 648 [1903]) auch das Inden sich in geringem Umfang unter Bildung von Hydrinden und Truxen zu disproportionieren scheint.

[1]) Auf diese leichte Veränderung der ungesättigten Phenole durch Säuren ist es auch zurückzuführen, daß man sie *nicht* aus den entsprechenden ungesättigten Basen durch Diazotieren und Verkochen erhalten kann. Es tritt sehr starke Verharzung ein.

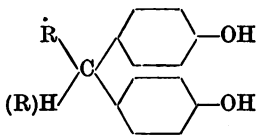
sind. Ebenso beständig wie A ist das aus dem Acetaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukt $CH_3CH(C_6H_4OH)_2$ in der Hitze und mit HCl neben Phenol entstehende Polymere des zunächst wohl gebildeten p-Vinylphenols, das seinem ganzen Verhalten nach keinen Vier-, sondern einen vielgliedrigen Ring enthalten dürfte.

Der im Vergleich zu den Diaminen so leicht erfolgende Zerfall der Diphenole ist an die Gegenwart der freien Hydroxylgruppen gebunden: er bleibt aus bei den Methyläthern und Acetylverbindungen. Er hat ferner zur Voraussetzung die Gegenwart zweier hydroxylierter *aromatischer Kerne*, denn er bleibt aus, nicht nur wenn beide durch Wasserstoffzufuhr hydroaromatischen Charakter erlangen, sondern schon, wenn man mit einem diese Umformung vornimmt.

Diese partielle oder vollständige Hydrierung, die zu den Dioxyverbindungen



I



II

führt, läßt sich zum Teil recht glatt mit Ni bei über 200° durchführen und liefert eine Reihe interessanter, in mannigfaltiger Weise weiter umformbarer Derivate des Cyclohexanons. Sie sind in der Regel von zwei niedriger molekularen Stoffen begleitet, dem Cyclohexanol und seinem p-Alkylderivat, deren Entstehung durchaus plausibel ist: bei der höheren Temperatur wird das Diphenol auch unter starkem Wasserstoffdruck, bevor es von Wasserstoff angegriffen wird, wohl die partiell charakteristische thermische Spaltung in Phenol und ungesättigtes Phenol erleiden, die dann mit Wasserstoff in die hydroaromatischen Alkohole verwandelt werden. Ja, man kann die Reaktion so leiten, daß diese zwei Stoffe in besonders reichem Maße entstehen, so daß die Reaktion direkt zu einer Synthese p-alkylierter Cyclohexanole dienen kann. Es hat sich herausgestellt, daß es, wenigstens mit den uns zur Verfügung stehenden Katalysatoren, für diese Richtung im allgemeinen vorteilhaft ist, ohne Lösungsmittel zu arbeiten (während Verbindungen vom Typus I und II mehr bei An-

Digitized by Google

wendung eines Lösungsmittels bevorzugt werden), ja man hat es auch in der Hand, wenn man Wasserstoff in beschränkter Menge zuführt, lediglich die aliphatische Doppelbindung im zuerst gebildeten ungesättigten Phenol mit Wasserstoff zu beladen und so zu einem Gemisch von Phenol und p-Alkylphenol zu gelangen.[1]) Im übrigen kann man natürlich schnell zu 4-Alkyl-cyclohexanolen kommen, wenn man erst die thermische Spaltung und dann mit dem Alkyl-phenol die Hydrierung durchführt.

Die symmetrischen und die unsymmetrischen Diamine der Diphenylmethanreihe und die aus ihnen erhältlichen ungesättigten und gesättigten aromatischen Monoamine stellen ebenso wie die entsprechenden Glieder der Phenolreihe nebst deren Hydrierungsprodukten ein reiches Material dar, das mannigfache weitere Umformungen erleiden kann und zur Lösung verschiedener synthetischer Probleme sich wird heranziehen lassen. Wir haben bis jetzt verhältnismäßig wenig Vorstöße nach diesen Richtungen gemacht (sie sind im experimentellen Teil unberücksichtigt geblieben) und haben unsere Aufmerksamkeit vor allem auf folgenden, im letzten Abschnitt unserer Darlegungen zu besprechenden Punkt konzentriert.

Bevor wir aber dazu übergehen, möchten wir nicht unerwähnt lassen, daß gelegentlich eines Vortrags, den der eine

[1]) In einem uns kürzlich bekanntgewordenen Patent der Schering-Kahlbaum A.-G. (D.R.P. 467640) wird die Bildung eines Phenol-p-Alkylphenolgemisches aus einem Keton-Phenol-Kondensationsprodukt beschrieben und es wird angenommen, daß das Molekül durch H_2-Aufnahme gespalten wird. So zutreffend sich die Angaben des Patents über die Reaktionsprodukte selber erweisen, die Auffassung des Reaktionsverlaufs dürfte im Lichte unserer Feststellungen kaum den Tatsachen entsprechen.

Anmerkung während der Korrektur. Wie mir inzwischen von Herrn Prof. Schoeller, wissenschaftlichem Vorstandsmitglied der Schering-Kahlbaum A. G. mitgeteilt wurde, sind in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Jordan noch weitere Beobachtungen über die Kondensation von cyclischen und offenen Ketonen bzw. Aldehyden mit Phenolen und über die Hydrierung der Kondensationsprodukte gemacht und in einer Reihe von Patentanmeldungen beginnend mit dem Jahre 1925 niedergelegt worden. — v. Braun.

Digitized by Google

von uns (v. Braun) am 7. Juni 1928 im Frankfurter Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker über vorliegende Arbeit hielt, in der Diskussion von Herrn Direktor Dr. G. Kalischer vom Werk Mainkur der I. G. Farbenindustrie darauf hingewiesen wurde, daß ein Teil unserer Beobachtungen, die Kondensation von *hydroaromatischen Ringketonen* mit aromatischen Basen und Phenolen, die Umwandlung der Kondensationsprodukte durch thermischen Zerfall, ihre Hydrierung usw. unabhängig von uns dort bereits in den Jahren 1926/27 von Herrn Dr. Korten gemacht wurde.[1]) Wie ein Austausch der experimentellen Unterlagen ergab, decken sich die in Mainkur gefundenen Resultate im wesentlichen mit den unsrigen.

Unter den zu einer Amin- bzw. Phenol-Kondensation geeigneten Carbonylverbindungen, insbesondere unter den cyclischen Ketonen, gibt es eine ganze Anzahl leicht zugänglicher optisch-aktiver Stoffe; es war klar, daß, wenn es gelingen sollte, die Kondensationen, weiterhin die thermischen und Säurespaltungen und endlich die Reduktion der Doppelbindungen in den ungesättigten Verbindungen so zu leiten, daß die Asymmetrie des angewandten Ketonmoleküls im wesentlichen erhalten bleibt, man die Möglichkeit haben würde, zahlreiche aromatische Amine und Phenole optisch-aktiver Art zu gewinnen und von ihnen weiter zu anderen Klassen optisch-aktiver aromatischer Verbindungen zu gelangen. Dieser Gedanke hat sich in der Tat als realisierbar erwiesen. Wir führten unsere orientierenden Versuche mit dem aktiven 3-Methylpentanon, Campher und Menthon aus und nachdem wir festgestellt hatten, daß nicht nur das erstgenannte Keton, sondern auch die zwei letzteren aus sterischen Gründen träge reagierenden Ketone sich mit Anilin, mit dem sie auf höhere Temperatur erhitzt werden müssen, zu Basen von verhältnismäßig hohem Drehwert umsetzen, führten wir eine Reihe genauerer Versuche mit dem d(+)-3-Methyl-cyclohexanon (aus Pulegon) aus. Wir stellten fest, daß die mit

[1]) Vgl. D.R.P. 417728 vom 21. 1. 1927 Patentanmeldung S 30331 IV/120 vom 11. 2. 1927 sowie Franz. Patente 647454 und 648940 der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M.

Digitized by Google

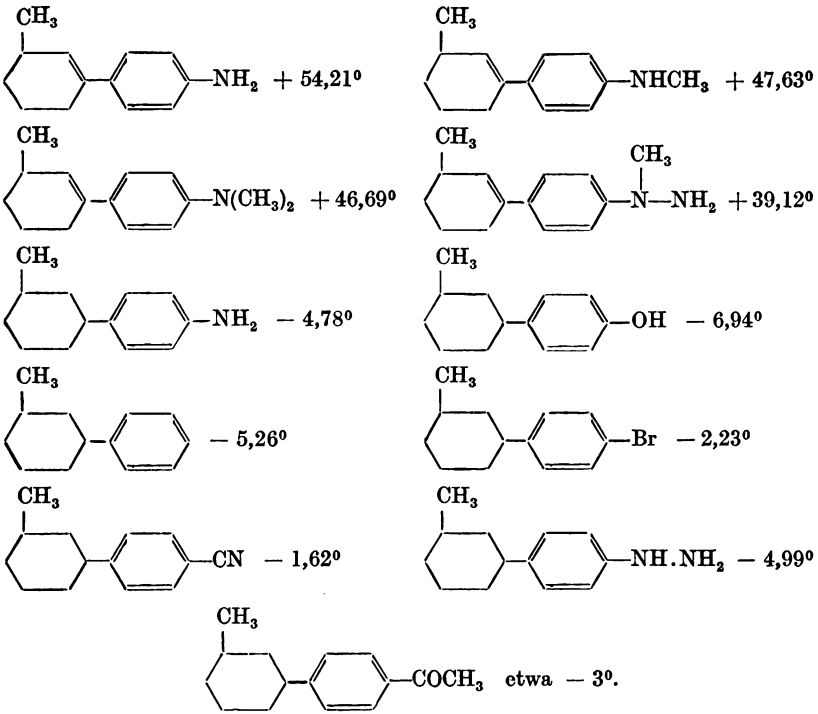
Anilin und dessen N-Alkylderivaten entstehenden Diamine und Diphenole je nach der Dauer der Destillation etwas schwankende Werte für die Drehung ergeben: die hohe Tempeperatur bewirkt offenbar eine gewisse Racemisierung. Anders liegt die Sache bei den ungesättigten Basen: unabhängig von der Dauer und Temperatur der Keton–Amin-Umsetzung liefern sie konstante Drehwerte, die sich mit denen von Präparaten decken, die man aus dem *nicht destillierten* zugehörigen Diamin durch Spaltung erhält; wir glauben daher, daß hier das ursprüngliche Asymmetriezentrum des Ketons unversehrt erhalten ist. Durch katalytische Hydrierung erhält man aus ungesättigten Basen, die bei der Natrium–Alkohol-Reduktion Produkte von schwankendem Drehwert liefern, gesättigte Basen von stets gleichem Drehvermögen, ja als wir aus der gesättigten Base (Nr. 5 der nachstehenden Tabelle) das zugehörige Phenol bereiteten, erhielten wir es mit derselben optischen Aktivität wie ein Präparat, das von der Säurespaltung des (nicht destillierten) Diphenols herrührte.

Sowohl das Phenol (Nr. 6) wie die Basen vom gleichen Typus (z. B. Nr. 5) sind nicht ganz einheitlich und zeigen als solche und in Derivaten etwas unscharfe Schmelzpunkte: das ist verständlich, weil durch Hydrierung der Doppelbindung ein neues in +- und —-Form auftretendes asymmetrisches C-Atom geschaffen wird und somit ein Gemisch von zwei Verbindungen resultiert, die sich nicht wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten.

Von den optisch-aktiven Aminen ausgehend, konnten wir bisher in der d-Methyl-cyclohexanon-Reihe außer den Diaminen und dem Diphenol die folgende nicht geringe Schar von Stoffen darstellen, die wir mit ihren spezifischen Drehwerten anführen.

Nachdem sich beim 3-Methyl-cyclohexylphenol gezeigt hatte, daß die Diazotierung der NH_2-Gruppe in der dem Phenol entsprechenden Base den asymmetrischen Kohlenstoff augenscheinlich nicht ändert, glauben wir dasselbe für das über das Diazoniumsalz gewonnene Methyl-cyclohexyl-benzol, ferner für das Bromid, Cyanid und Hydrazin annehmen zu dürfen. Anders liegt die Sache bei dem Acetophenonderivat, das aus Methyl-cyclohexyl-benzol mit Acetylchlorid und Alu-

Digitized by Google



miniumchlorid gewonnen wurde: das Präparat zeigte bei mehreren Darstellungen etwas verschiedene Werte und man weiß nur zu gut, wie stark Aluminiumchlorid auch vom Reaktionspunkt entferntere Teile eines Moleküls optisch zu ändern vermag.

Diese Tatsache ist daran schuld, daß ein scheinbar einfacher vor einer Reihe von Jahren von Kursanoff[1]) für Synthesen optisch-aktiver aromatischer Kohlenwasserstoffe eingeschlagener Weg unzuverlässig ist: denn dieser Weg besteht in der Vereinigung von Benzol mit einem optisch-aktiven Bromid, das aus einem Keton wie das Methyl-cyclohexanon über den Alkohol hinweg erhalten werden kann und bedient sich zu diesem Zweck der Friedel-Craftsschen Reaktion. Am Beispiel des m-Methyl-cyclohexyl-benzols konnten wir zeigen, daß

[1]) C. 1907, I, 1744.

Digitized by Google

man dabei — unter scheinbar ganz gleichen Verhältnissen — Stoffe von ganz verschiedenem Drehvermögen erhält.

Die Möglichkeit, nunmehr optisch-aktive Amine, Phenole, Hydrazine, Bromide usw. der aromatischen Reihe in zuverlässiger Weise und in einem wohldefinierten optischen Zustand zu erhalten, bietet, wie wir glauben, nach manchen Richtungen Interesse: für mit am wertvollsten halten wir die Aussicht, mit ihrer Hilfe Stoffe vom Antifebrin-, Salicylsäure-, Antipyrin-, Atophan- usw. Typus in optisch-aktiver Form zu erhalten und in ihrer pharmakologischen Wirkung mit aus inaktivem Ausgangsmaterial dargestellten Isomeren genau zu vergleichen. Über diese nach mehreren Richtungen begonnenen Versuche hoffen wir in nicht zu ferner Zeit berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

Die zahlreichen Versuche, über die im vorhergehenden eine gedrängte Übersicht gegeben worden ist und an deren Ausführung außer den in der Überschrift genannten Autoren sich noch gelegentlich eine Reihe weiterer Mitarbeiter, insbesondere Dr. Engel, Dr. Kühn, Dr. Schlapp, Dr. Schörnig und Dr. Wagner beteiligt haben, sind in der nachfolgenden Beschreibung in drei Abschnitte eingeteilt: der erste befaßt sich mit den aus Carbonylverbindungen und aromatischen *Aminen* entstehenden Produkten und ihren weiteren Umformungen, der zweite hat zum Gegenstand die aus Carbonylverbindungen und *Phenolen* entstehenden Stoffe, der dritte endlich umfaßt Versuche, die in der Amin- und Phenolreihe mit Hilfe optisch-aktiver Ketone ausgeführt worden sind und zur Synthese einer Reihe optisch-aktiver Verbindungen der aromatischen Reihe geführt haben.

I. Carbonylverbindungen und aromatische Amine.

Die genauesten und ausführlichsten Versuche führten wir mit dem Cyclohexanon aus, die wir daher allen anderen vorausschicken möchten. An sie schließen sich an Versuche mit dem 3-Methyl-, dann mit dem 2-Methyl-cyclohexanon und Cyclopentanon, es folgen die drei aliphatischen Ketone: das Aceton,

Digitized by Google

Methyläthyl-keton und Methylbutyl-keton, dann das fett-aromatische Acetophenon und den Abschluß bilden Versuche mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden.

1. Versuche mit Cyclohexanon.

Die Untersuchungen des Cyclohexanons mit Anilin und seinen Alkylderivaten haben wir — und dasselbe gilt für alle anderen Carbonylverbindungen — stets in *salzsaurer* Lösung ausgeführt und haben, um in den Verlauf der Reaktion einzudringen, unsere Versuche in bezug auf Zeitdauer, Mengenverhältnis und Temperatur stark variiert. Ohne auf diese vielen Versuche, deren Beschreibung sich heute nach Klärung der Verhältnisse erübrigt, einzugehen, möchten wir nur an folgenden Beispielen den Verlauf der Reaktion schildern.

50 g Keton (1 Mol), 95 g Anilin (2 Mol), 88 ccm konz. HCl (2 Mol) und 13 ccm Alkohol, der zur Homogenisierung der Masse notwendig war, wurden vier Tage auf dem Wasserbade erwärmt, das unverbrauchte Keton aus der bräunlich-gelb gefärbten Flüssigkeit mit Wasserdampf entfernt, diese nach dem Abfiltrieren von etwas dunklem Öl alkalisch gemacht, das Basengemenge ausgeäthert, getrocknet und fraktioniert: unter 14 mm geht von 75—95° reines Anilin über, nach einem kleinen Zwischenlauf folgt bei 170—180° das wenig gefärbte Hexenylanilin, worauf die Temperatur langsam bis gegen 230° steigt. Wenn man dann den Druck auf 0,1 mm erniedrigt, destilliert um 250° die Hauptmenge des 1,1-Diamino-diphenyl-cyclohexans als sehr zähes gelbes Öl, dem sich unter dauernder Temperatursteigerung bis gegen 290° noch etwa ein Drittel der Hauptmenge als immer dicker werdendes Destillat hinzugesellt. Durch nochmalige Destillation kann man schließlich 53 g Anilin, 1,5 g ungesättigte Base und 70 g Diamin (mitsamt dem höher siedenden Nachlauf) fassen. — Läßt man die Kondensation 12 Tage laufen, so erhält man 35 g Anilin, 2,3 g ungesättigte Base und 99 g Diamin und die Zahlen zeigen, daß das Mengenverhältnis des Diamins und ungesättigten Amins wenig verschoben ist. Bei noch längerem Erwärmen ändern sich auch die absoluten Zahlen des 12 Tage-Versuchs nur noch wenig. Nimmt man das Keton in Überschuß, so

Digitized by Google

steigt die Menge des ungesättigten Amins ein wenig gegenüber dem Diamin, arbeitet man endlich im Rohr bei 150°, so bilden sich neben den zwei basischen Produkten in erheblicher Menge säureunlösliche harzige Stoffe, so daß die Reaktion weniger übersichtlich wird.

Das Diamino-diphenyl-cyclohexan wird rein erhalten, wenn man die höchste Fraktion des Kondensationsversuchs sorgfältig fraktioniert, den bei 248° unter 0,1 mm übergehenden Hauptteil für sich auffängt und die beim Erkalten zu einem harten Glas erstarrende Masse aus Alkohol umkrystallisiert: die Verbindung kann so in Form eines feinen farblosen Krystallbreis vom Schmelzp. 114° erhalten werden.

0,1210 g Subst.: 0,3598 g CO_2, 0,0942 g H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2$	Ber. C 81,14	H 8,33
	Gef. „ 81,10	„ 8,73.

Die Base löst sich leicht in warmem Methanol und Benzol, etwas weniger in Äther und noch weniger in Petroläther. — Das Chlorhydrat wird leicht von Wasser aufgenommen und schmilzt bei 235°, die Acetylverbindung bildet sich leicht mit Essigsäureanhydrid, ist fest und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 266°, der mit Phenylsenföl leicht entstehende Diphenylthioharnstoff wird von heißem Alkohol leicht aufgenommen und zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 163°.

Kurzes Erwärmen mit Säuren verträgt die Base ohne erkennbare Änderung, bei längerer Säureeinwirkung wird sie aber in Cyclohexenyl-anilin und Anilin gespalten. Von den verschiedenen nach dieser Richtung ausgeführten Versuchen möchten wir einen anführen, der zahlenmäßig ein Gegenstück zu dem vorhin beschriebenen Bildungsversuch bildet.

114 g Diamin, 78 ccm konz. HCl (2 Mol), 5 ccm H_2O und 11 ccm Alkohol, die nach kurzem Anwärmen eine klare Lösung ergaben, wurden 12 Tage auf 100° erwärmt und es wurde zunächst versucht, mit Wasserdampf etwa gebildetes Cyclohexanon zu fassen. Die Behandlung des geruchlosen Destillats mit Semicarbazid verlief negativ, auch als infolge der nicht ganz geringen Löslichkeit des Cyclohexanon-semicarbazons in Wasser[1]) Kaliumcarbonat, welches, wie wir uns überzeugten, selbst

[1]) Vgl. Wallach, A. 347, 322 (1906). Nach unseren Feststellungen lösen 100 g Wasser bei 20° etwa 0,6 g Cyclohexanon-semicarbazon.

Digitized by Google

kleine Mengen des Semicarbazons aussalzt, zugegeben wurde. Der basische Teil der Reaktionsflüssigkeit ließ sich zerlegen in 5 g Anilin, 8 g Cyclohexenyl-anilin und 96 g 1,1-Diamino-diphenyl-cyclohexan.

Erhitzt man das Diamin unter Atmosphärendruck, so beginnt es oberhalb von 350° zu sieden, ändert sich dabei aber — abgesehen von einer Dunkelfärbung und geringen Verharzung — nicht wesentlich. Nach 1 stündigem Erhitzen tritt wohl ganz schwacher, anilinähnlicher Geruch auf, nachweisbare Mengen von Anilin und seinem Gegenstück, dem Hexenylanilin, waren aber nur zu fassen, als mindestens 30 g Diamin dem Erhitzen unterworfen wurden. Ganz anders wird die Sache, wenn man der Base ganz wenig wäßriger Salzsäure oder Schwefelsäure ($^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ Mol) zusetzt: schon im Vakuum findet, bald nachdem das Wasser abdestilliert ist, unter Aufschäumen ein Zerfall des inzwischen braun gefärbten Kolbeninhalts statt und von etwa 130° (14 mm) bis über 200° destilliert, nur 10—20 Proc. als harzigen Rückstand zurücklassend, ein leicht bewegliches Öl über, das sich als Gemisch von Anilin und Cyclohexenylanilin erweist und leicht in diese beiden Basen getrennt werden kann. Wie Salzsäure und Schwefelsäure verhält sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, Bromwasserstoffsäure, abweichend dagegen Phosphorsäure und Trichloressigsäure, die fast ohne Wirkung sind. Ein kleiner Zusatz von Chlorzink wirkt ähnlich der Salz- und Schwefelsäure, aber die Ausbeute an reinen Zerfallsprodukten ist etwas geringer. Für die Darstellung des Cyclohexenyl-anilins ergibt sich daraus folgender sehr einfacher Weg. Man kondensiert Cyclohexanon und Anilin, destilliert aus dem basischen Reaktionsprodukt alles im Vakuum bis etwa 200° Übergehende (A) ab, setzt zum Rückstand, ohne das Diamin rein zu isolieren, einige Tropfen Säure und destilliert wieder, bis gegen 200° (B). A und B werden vereinigt und lassen sich glatt in Anilin und ungesättigtes Kondensationsprodukt zerlegen.

Das *Cyclohexenyl-anilin*, für das wir diese, es in beliebigen Mengen leicht liefernde Methode leider erst fanden, nachdem wir in der auf S. 25 beschriebenen Weise außerordentlich große Mengen Cyclohexanon und Anilin verarbeitet hatten, stellt ein schwach gelb gefärbtes unter 14 mm bei 175° siedendes, fast geruchloses Öl dar, das wir auch durch langes Abkühlen (im Gegensatz zur gesättigten Base, vgl. weiter unten) nicht krystallisiert erhalten konnten.

0,1454 g Subst.: 0,4422 g CO_2, 0,1178 g H_2O.

$C_{12}H_{15}N$	Ber. C 83,18	H 8,37
	Gef. „ 82,95	„ 9,06.

Das *Chlorhydrat* ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisiert in hübschen, glänzenden Schuppen und schmilzt bei 228° (ber. 16,92, gef. 17,10 Cl), das *Pikrat* wird schwer von Alkohol gelöst und zersetzt

Digitized by Google

sich um 170°, die *Acetylverbindung* bildet kleine, farblose, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzp. 152° (ber. C 78,09, H 7,96; Gef. C 77,75, H 7,62), die *Benzoylverbindung* sieht ähnlich aus, löst sich aber schwer in Alkohol und schmilzt bei 177°, der *Phenyl-thioharnstoff*, der auch in Alkohol schwer löslich ist, zeigt den Schmelzp. 144°; mit Benzaldehyd vermischt, erstarrt die Base schnell zur festen *Benzalverbindung*, die sich bei 82° verflüssigt.

Reduziert man das Cyclohexenyl-anilin nach Ladenburg mit einem großen Überschuß an Natrium, (20 Atome) vertreibt aus der sauer gemachten Lösung den Alkohol, macht wieder alkalisch und behandelt von neuem mit Wasserdampf, so verflüchtigt sich *p-Cyclohexyl-anilin*, das so rein ist, daß es beim Abkühlen des Destillats seiner ganzen Menge nach erstarrt und dann den scharfen Schmelzp. 45° des vor Jahren aus p-Nitro-cyclohexyl-benzol erhaltenen Amins[1]) zeigt. Daraus folgt einmal die p-Stellung des Cyclohexenyl-restes zur Aminogruppe und weiter auch die von vornherein sehr wahrscheinliche, dem aromatischen Kern benachbarte Lage der Doppelbindung. Trotz dieser „Styrol"-struktur ist das Cyclohexenyl-anilin durchaus wärmebeständig und wird — im Gegensatz zu den im folgenden beschriebenen offenen Basen dieses Typus — auch bei viele Stunden langem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht merklich verändert. Es ist auch gegen Hydrolyse beständig und liefert bei mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbad in saurer Lösung keine merklichen Mengen Cyclohexanon.

Erwärmt man es mit Anilin in salzsaurer Lösung, so tritt weitgehende Vereinigung zum *1,1-Diamino-diphenyl-cyclohexan* ein, wobei aber — wie schon in der Einleitung erwähnt, das Endgleichgewicht etwas verschieden von dem bei der Hydrolyse des Diamins sich einstellenden ist.

So lieferte z. B. ein dem Versuch von S. 26 entsprechendes Gemisch von 40 g Anilin, 74 g Cyclohexenyl-anilin, 2 Mol konz. HCl und etwas Alkohol nach 12 tägigem Erwärmen auf 100° ein Basengemisch, aus dem etwas über 10 g Anilin, 20 g ungesättigte Base und 80 g Diamin isoliert werden konnten. Das auf diesem Wege isolierte Diamin siedet innerhalb eines Grades, ist vollkommen einheitlich und frei von dem vorhin erwähnten Nachlauf, der durch weitere Einwirkung von Keton

[1]) Kursanoff, a. a. O.

Digitized by Google

auf Cyclohexenyl-anilin bzw. auf Diamino-diphenyl-cyclohexan, eventuell auch auf beide Basen zustande kommen dürfte.

Schneller als in wäßriger Lösung vereinigen sich die beiden Basen miteinander bei Abwesenheit von Wasser, wobei allerdings mindestens eine von beiden — welche ist gleichgültig — als Chlorhydrat vorliegen muß: 60stündiges Erwärmen von trockenem Anilinchlorhydrat mit Cyclohexenylanilin (1 Mol : 1 Mol), wobei die erst flüssige Masse zu einem harten Kuchen erstarrt, lieferte neben kleinen Mengen Ausgangsmaterial und ohne eine Spur eines komplizierteren Reaktionsproduktes etwas über 60 Proc. des sofort reinen Diamins.

Unsere Versuche über die Anlagerung von Phenol, Malonester, Benzylcyanid an die reaktionsfähige Doppelbindung im Cyclohexenylanilin sind noch nicht abgeschlossen und sollen hier unerwähnt bleiben. Leicht anlagern läßt sich Bromwasserstoff, wenn man es in konzentrierter Eisessiglösung einwirken läßt, aber die gebromte Base konnten wir im Gegensatz zum weiter unten beschriebenen Derivat der am N dimethylierten Base nur als nicht ganz reines, nicht destillierbares Öl fassen.

Methylanilin und *Cyclohexanon* setzen sich miteinander etwas schneller als Anilin und Cyclohexanon um (eine 12tägige Reaktion zwischen 50 g Keton und 107 g Base unter den auf S. 25 angegebenen Bedingungen lieferte z. B. 19 g Anilin, 3,5 g ungesättigte Base und 123 g Diamin), die Aufarbeitung ist im übrigen die gleiche.

Das *Diamin*, das auch hier von einem komplizierten höher siedenden Produkt begleitet ist, siedet rein unter 0,3 mm bei 250—252°, krystallisiert ziemlich leicht und läßt sich aus Alkohol gut umlösen. Schmelzp. 124°.

0,1190 g Subst.: 0,3564 g CO_2, 0,0911 g H_2O.

$C_{20}H_{26}N_2$	Ber. C 81,57	H 8,90
	Gef. „ 81,70	„ 8,57.

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser mäßig löslich und schmilzt bei 220°, das leicht in Alkohol lösliche *Pikrat* bei 105°, die *Diacetylverbindung* bei 185°, der *Diphenyl-thioharnstoff* bei 165°. Mit wenig Säure erhitzt, spaltet es sich wie die diprimäre Base in Methylanilin und

N-Methyl-cyclohexenyl-anilin, das so leicht gewonnen werden kann und unter 14 mm bei 184° siedet.

Digitized by Google

0,0915 g Subst.: 0,2788 g CO_2, 0,0758 g H_2O.

$C_{13}H_{17}N$	Ber. C 83,30	H 9,15
	Gef. „ 83,12	„ 9,27.

Sein *Chlorhydrat* schmilzt bei 212°, das *Pikrat*, das in Alkohol leicht löslich ist, bei 114°; das Acetylderivat krystallisiert leicht und zeigt den Schmelzp. 85°, ebenso leicht krystallisierbar ist die gelbe *N-Nitrosoverbindung*, die sich bei 89° verflüssigt (ber. 12,32, gef. 12,59 N).

Wenig verschieden vom Methylanilin ist der Umsatz beim Dimethylanilin (z. B. 23,5 g Ausgangsbase, 4,5 g ungesättigtes Amin und 125 g Diamin aus 50 g Cyclohexanon und 123 g Dimethylanilin nach 12 Tagen). Das ditertiäre *Diamin* siedet unter 12 mm bei 282—283°, krystallisiert sehr leicht, ist in organischen Lösungsmitteln nicht allzu leicht löslich und schmilzt bei 164°.

0,1214 g Subst.: 0,3650 g CO_2, 0,1012 g H_2O.

$C_{22}H_{30}N_2$	Ber. C 81,93	H 9,38
	Gef. „ 82,02	„ 9,32.

Es liefert ein bei 180° schmelzendes *Chlorhydrat*, ein *Pikrat* vom Schmelzp. 148° und vereinigt sich mit Jodmethyl leicht in einem *Dijodmethylat* vom Schmelzp. 178°. Mit wäßriger Salzsäure wird es in ähnlich geringem Umfang, ohne nachweisbare Ketonbildung, in Dimethyl-anilin und Cyclohexenyl-dimethyl-anilin, wie die diprimäre Base, gespalten, beim Destillieren mit einer kleinen Menge Säure findet die gleiche, aber etwas weniger vollständige Spaltung statt. Das unter 14 mm bis gegen 270° übergehende Destillat enthält noch ziemlich viel Diamin und wird zwecksmäßig noch einmal derselben Spaltung unterworfen; die Ausbeute an ungesättigtem Produkt läßt sich dann auf 60 Proc. bringen.

Das Cyclohexenyl-dimethylanilin siedet unter 14 mm um 190°, krystallisiert leicht und schmilzt bei 56°.

0,1054 g Subst.: 0,3225 g CO_2, 0,0903 g H_2O.

$C_{14}H_{19}N$	Ber. C 83,52	H 9,51
	Gef. „ 83,47	„ 9,58.

Sein *Chlorhydrat* schmilzt bei 195°, sein *Pikrat* bei 162°, das sich leicht bildende *Jodmethylat* bei 190°. Gegen Hydrolyse ist es so widerstandsfähig, daß uns der Cyclohexanon-nachweis ebensowenig wie bei der primären Base gelang, mit salzsauren Salzen von aromatischen Basen vereinigt es sich, wenn auch ein wenig langsamer als jene, wenn man das Gemisch trocken auf dem Wasserbade erwärmt.

Außer dem symmetrisch gebauten Vereinigungsprodukt mit Dimethylanilin haben wir auf diesem Wege die un-

Digitized by Google

symmetrischen Verbindungen aus *Anilin*, *Diäthylanilin* und *α-Naphtylamin* gewinnen können.

Das *1,1-Amino-dimethylamino-diphenylcyclohexan* siedet unter 0,3 mm bei 250—255° als hellgelbes zähes Öl und geht beim Erkalten in ein Glas über, das beim Aufbewahren krystallin wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 101°.

0,1006 g Subst.: 0,3008 g CO_2, 0,0779 g H_2O.

$C_{20}H_{26}N_2$	Ber. C	81,57	H 8,67
	Gef. „	81,57	„ 8,90.

Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 195°, die säurelösliche *Acetylverbindung* bei 115°.

Beim Überdestillieren mit ein paar Tropfen verdünnter H_2SO_4 erhält man in fast 80 Proc. Ausbeute ein unter 16 mm von etwa 70° bis über 200° übergehendes Destillat, das im wesentlichen in eine kleinere Fraktion um 80° (A) und eine größere um 190° (B) zerlegt werden kann. A, das mit Essigsäureanhydrid kaum reagiert, besteht im wesentlichen aus Dimethylanilin, B, das beim Abkühlen nur ganz wenig krystallisierte Teile absetzt, erweist sich der Analyse nach als im wesentlichen aus Cyclohexenyl-anilin bestehend: der Dimethylamido-phenyl-rest ist demzufolge lockerer als der Amidophenylrest an den Cyclohexanring gebunden. — Das mit Diäthylanilin sich bildende *1,1-Dimethylaminophenyl-diäthylaminophenyl-cyclohexan* siedet unter 0,1 mm bei 260—265°, erstarrt leicht krystallin und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108°.

0,1063 g Subst.: 0,3209 g CO_2, 0,0924 g H_2O.

$C_{24}H_{34}N_2$	Ber. C	82,22	H 9,78
	Gef. „	82,05	„ 9,69.

Das stark hygroskopische *Chlorhydrat* zeigt den Schmelzp. 141 bis 142°.

Mit α-Naphtylamin tritt die Vereinigung ziemlich langsam ein, denn die Ausbeute beträgt nach 90 Stunden nur 13 Proc. Die Verbindung siedet unter 0,1 mm bei 270—280°, erstarrt leicht, läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, ist farblos und schmilzt bei 152°.

Digitized by Google

0,1004 g Subst.: 7,3 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{21}H_{28}N_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,34.

Löst man das Cyclohexenyl-dimethylanilin in der dreifachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und läßt einige Tage in der Kälte stehen, so lagert die Doppelbindung ziemlich restlos die Elemente des Bromwasserstoffs an, aber die Isolierung der gebromten Base in ganz reiner Form ist ziemlich mühsam. Wir verfuhren so, daß wir die rotgefärbte Flüssigkeit unter Eiskühlung stark mit Wasser verdünnten, eine kleine Trübung ausätherten, sodaalkalisch machten, das abgeschiedene dunkle Öl in Äther aufnahmen, gut mit Wasser wuschen, mit Na_2SO_4 trockneten und den Äther bei tiefer Temperatur vertrieben. Dabei hinterblieb ein wenig gefärbtes Öl, das sehr annähernd die Zusammensetzung des Bromwasserstoffanlagerungsproduktes besaß, aber beim Abkühlen nur sehr unvollständig erstarrte. Es wurde in der 10fachen Menge Petroläther gelöst, von einem kleinen unlöslichen Teil filtriert und die Lösung langsam eindunsten gelassen, wobei ein teils krystalliner, teils öliger Bodensatz resultierte. Nach rein mechanischer Trennung wurde der feste Teil gut unter der Presse abgepreßt, mehrmals mit eiskaltem Petroläther verrieben und von neuem abgepreßt. Es konnte so mit etwa 10 Proc. Ausbeute reines Bromprodukt gewonnen werden; die Verarbeitung der Laugen lieferte weitere 10 Proc. — Die Brombase, die das Brom sehr wahrscheinlich in tertiärer Bindung enthält, ist in reinem Zustand rein weiß und schmilzt bei 95°.

0,1654 g Subst.: 0,1084 AgBr.

$C_{14}H_{20}NBr$ Ber. Br 28,27 Gef. Br 27,89.

In ätherischer Lösung liefert sie ein sich erst ölig abscheidendes, nach kurzer Zeit zu orangegelben Krystallen erstarrendes Pikrat, das scharf bei 152° schmilzt.

Erwärmt man die Base mit Wasser, dem man zur Homogenisierung Aceton und zur Bindung des Bromwasserstoffs feingepulvertes überschüssiges Magnesiumcarbonat zugesetzt hat, auf dem Wasserbade, so wird die Base, wie man sich durch Entnahme von Proben überzeugen kann, immer bromärmer, es dauert aber zwei bis vier Tage, bis sie völlig bromfrei ist. Nach dem Filtrieren und Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Öl ab, das leicht in Äther geht, nach dessen Verdunsten krystalli-

Digitized by Google

siert, bei 45—48° schmilzt, mit dem bei 56° schmelzenden Cyclohexenyldimethylanilin eine Depression auf 35—37° gibt und der Analyse zufolge der Hauptsache nach aus dem basischen Carbinol besteht. Es ist sehr unbeständig: beim Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelt es sich restlos in die ungesättigte Base und ebenso vollzieht sich dieser Übergang, wenn man es kurze Zeit mit wäßrigen Säuren erwärmt und dann mit Alkali freimacht; ob in der ersten oder zweiten Phase dieser Operation der Wasseraustritt sich vollzieht, ist natürlich unsicher, wir neigen zu der Annahme, daß es eher in der ersten Phase geschieht.

Um die Cyclohexanon-kondensation auch noch an einer komplizierteren Base zu prüfen, griffen wir zum *Tetrahydrochinolin* und stellten fest, daß die Isolierung der Reaktionsprodukte auch hier keine größeren Schwierigkeiten als beim Anilin bereitet: 20 g Hexanon (1 Mol) und 50 g Base (2 Mol) lieferten nach 8tägiger Einwirkung neben 24 g Ausgangsamin 5 g ungesättigte Base und 30 g Diamin, die sich glatt durch Destillation trennen ließen.

Das *6-Cyclohexenyl-tetrahydrochinolin* siedet unter 0,1 mm bei 163—165° und stellt ein dickes Öl dar.

0,1729 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{15}H_{19}N$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,50.

Sowohl ihr *Chlorhydrat* (Schmelzp. 120°) als ihr *Pikrat* (Schmelzpunkt 90°) krystallisieren gut.

Das *1,1-Di-tetrahydrochinolyl-hexan* destilliert unter 0,1 mm bei 265—267°, krystallisiert leicht und schmilzt nach dem Umlösen auch Alkohol bei 114°.

4,27 mg Subst.: 0,303 ccm N (21,5°, 746 mm).

$C_{24}H_{30}N_2$ Ber. N 8,08 Gef. N 8,07.

Gut krystallisiert ist die *Di-nitrosoverbindung* (Schmelzp. 85°), das *Di-benzoylderivat* (Schmelzp. 154°) und der *Di-phenylthioharnstoff* (Schmelzp. 92°), während das *Chlorhydrat* und *Acetylderivat* ölig sind.

Die sterischen Einflüsse bei der Cyclohexanon-kondensation haben wir einerseits beim m-Toluidin, andererseits beim p-Toluidin, p-Cyclohexyl- und p-Chloranilin verfolgt.

Bei 100° setzt sich m-Toluidin mit dem Keton äußerst träge um; erhitzt man 10 Stunden auf 160° und verarbeitet den basischen Teil, so gewinnt man über 90 Proc. der Ausgangsbase zurück; nur wenige Procente gehen im Vakuum oberhalb von 200° und zwar unter 12 mm bei 230—235° über, stellen ein ziemlich dickes gelbliches Öl dar, erweisen sich

Digitized by Google

stark ungesättigt und besitzen die Zusammensetzung des *3-Methyl-4,6-dicyclohexenyl-anilins* (I, S. 6).

0,2456 g Subst.: 11,11 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{19}H_{15}N$ Ber. N 5,23 Gef. N 5,20.

Gut charakterisiert konnten wir das *Pikrat* (Schmelzp. 176—177°) fassen.

Isomer damit ist das Amin, welches man erhält, wenn man p-Toluidin mit Hexanon sich unter den gleichen Bedingungen umsetzen läßt (auch hier verläuft die Reaktion bei 100° äußerst träge); als einziges Reaktionsprodukt in sehr geringer Menge (z. B. 9 g aus 110 g p-Toluidin) erhält man eine unter 13 mm bei 225—235° (Hauptmenge 228°) siedende dickölige Base, die beim Zerreiben mit wenig Petroläther allmählich fest wird und beim Umkrystallisieren daraus in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 60° erhalten wird. Die Zusammensetzung entspricht der des *4-Methyl-2,6-dicyclohexenyl-anilins*.

0,1000 g Subst.: 0,3126 g CO_2, 0,0848 g H_2O. — 0,1186 g Subst.: 5,3 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{19}H_{15}N$	Ber.	C 85,33	H 9,43	N 5,24
	Gef.	„ 85,30	„ 9,49	„ 5,21.

1,1168 g Campher, 0,0542 g Substanz, $\Delta t = 7°$. Mol.-Gew. Ber. 268, Gef. 277.

Auch hier ließ sich das *Pikrat* in gut krystallisierter Form (Schmelzpunkt 192°) fassen; die *Benzoylverbindung* war auch fest und zeigte den Schmelzp. 69°. — In noch geringerer Ausbeute als beim p-Toluidin vollzieht sich der Eintritt zweier Cyclohexenylreste benachbart zur Aminogruppe beim p-Cyclohexyl- und p-Chloranilin. Das erstere lieferte bei Anwendung von 30 g nur etwa 1 g Kondensationsprodukt vom Siedepunkt 200—205° unter 1 mm ($C_{24}H_{25}N$ ber. 4,15 N, gef. 4,25 N), das letztere aus 70 g Ausgangsmaterial nicht ganz 1 g (Siedep. etwa 180°, 1 mm) ($C_{18}H_{22}N_2Cl$ ber. 4,87 N gef. 5,2 N). Die beiden hochmolekularen Stoffe stellen dicke nicht krystallisierende Flüssigkeiten dar.

2. Versuche mit 3-Methyl-cyclohexanon.

Das 3-Methyl-cyclohexanon, das wir zunächst in der inaktiven Form verwandt haben — wegen der Versuche mit der aktiven Form vgl. Teil III — setzt sich mit aromatischen Basen in einer die ungesättigten Monoamine mehr als das Cyclohexanon bevorzugenden Richtung um; auch bei der Umsetzung eines methylcyclohexenyl-haltigen aromatischen Amins mit einem aromatischen liegt das Gleichgewicht etwas mehr als bei cyclohexenyl-haltigen Aminen auf der Seite der

Digitized by Google

Ausgangsstoffe und ebenso ist dies der Fall bei der Hydrolyse eines Diamins. Wie in der Cyclohexanonreihe zeigt sich zwischen diesen beiden letzten Gleichgewichten eine kleine Unstimmigkeit. Als Belege möchten wir folgende drei Versuche anführen:

1. 50 g Keton und 83 g Anilin lieferten nach 12 Tagen bei 100° 42 g Anilin, 24 g Methylcyclohexenyl-anilin und 38 g 1,1-Diamidodiphenyl-3-methylcyclohexan, d. h. die ungesättigte Base in zehnmal so großer Menge, wie beim Cyclohexanonversuch. 2. 40 g Anilin und 80 g Methylcyclohexenyl-anilin ergaben — wiederum nach 12 Tagen — 14 g Anilin, 27 g Methylcyclohexanyl-anilin und 74 g Diamin, also eine geringere Vereinigung der Ausgangsmaterialien als beim Cyclohexanon 3. 100 g Dimethylanilin und 100 g Methylhexanon lieferten nach drei Tagen 70 g Ausgangsbase, 28 g Methylcyclohexenyl-dimethylanilin und 11 g 1,1-Tetramethyldiamido-diphenyl-3-methyl-cyclohexan. — Was den Zerfall der Diamine mit Spuren von Säuren betrifft, so verläuft er wiederum ganz wie in der Cyclohexanonreihe; wie dort ist er beim Dimethylanilinderivat weniger vollständig als beim Anilinderivat und wird zweckmäßig, um das Material restlos auszunutzen, zweimal wiederholt.

An speziellen Angaben seien folgende gemacht:

Methylcyclohexenyl-anilin[1]) (XI oder XII) stellt ein zähes Öl von gelblicher Farbe und dem Siedep. 187—190° unter 14 mm dar.

0,1253 g Subst.: 0,3832 g CO_2, 0,1032 g H_2O. — 0,1396 g Subst.: 9,4 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{13}H_{17}N$	Ber.	C 83,36	H 9,16	N 7,48
	Gef.	„ 83,43	„ 9,26	„ 7,71.

Die Acetylverbindung ist fest und schmilzt bei 127°, die gleichfalls gut krystallisierende Benzoylverbindung zeigt den Schmelzp. 178°, der Phenylthioharnstoff 143°.

1,1-Diaminodiphenyl-3-methylcyclohexan bildet eine glasige Masse vom Siedep. 285—290° unter 14 mm.

0,1123 g Subst.: 0,3343 g CO_2, 0,0854 g H_2O. — 0,1380 g Subst.: 11,8 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{19}H_{24}N_2$	Ber.	C 81,37	H 8,63	N 10,00
	Gef.	„ 81,21	„ 8,51	„ 9,90.

Schmelzpunkt des *Chlorhydrats* 214°, des *Di-phenylthioharnstoffs* 127°.

Methylcyclohexenyl-dimethylanilin siedet unter 14 mm bei 194 bis 196°, erstarrt — wenn rein — sehr leicht zu einer farblosen Krystallmasse und schmilzt nach gutem Abpressen bei 38°.

[1]) Wegen der Lage der Doppelbindung vgl. das auf S. 15 gesagte.

Digitized by Google

0,0846 g Subst.: 0,2589 g CO_2, 0,0744 g H_2O.

$C_{15}H_{21}N$	Ber.	C 83,66	H 9,85
	Gef.	„ 83,49	„ 9,84.

Das *Pikrat* schmilzt bei 162°, das sich leicht bildende *Jodmethylat* bei 159°.

1,1-*Tetramethyldiamino-diphenyl-3-methyl-cyclohexan* siedet unter 13 mm um 295° und erstarrt leicht beim Zerreiben mit Alkohol. Schmelzp. 109°.

0,1324 g Subst.: 0,3972 g CO_2, 0,1140 g H_2O.

$C_{23}H_{32}N_2$	Ber.	C 82,08	H 9,59
	Gef.	„ 81,84	„ 9,64.

Es liefert ein orangefarbiges *Pikrat* vom Schmelzp. 164° und ein sich leicht bildendes *Dijodmethylat* vom Schmelzp. 186°.

3. Versuche mit o-Methyl-cyclohexanon.

Die Umsetzung des o-Methyl-cyclohexanons mit aromatischen Basen verläuft bedeutend langsamer als die des Cyclohexanons und seines m-Methyl-derivats und liefert in greifbarer Menge lediglich die durch äquimolekulare Aufeinanderwirkung entstehenden ungesättigten Basen. Als beispielsweise das Keton mit Anilin (2 Mol) unter den beim Cyclohexanon angegebenen Bedingungen bei 100° umgesetzt wurde, konnten bei Verarbeitung des basischen Teils von 50 g Anilin nach 3 Tagen 47 g zurückgewonnen werden. Der Rest siedete unter Zurücklassung nur einer Spur Rückstand unter 14 mm bei 150—180° und ging beim nochmaligen Fraktionieren fast der ganzen Menge nach (2,5 g) bei 160° als farbloses, nicht erstarrendes, Permanganat leicht entfärbendes Öl über.

0,1088 g Subst.: 0,3329 g CO_2, 0,0914 g H_2O.

$C_{13}H_{17}N$	Ber.	C 83,36	H 9,16
	Gef.	„ 83,45	„ 9,41.

Die Verbindung, der zweifellos die Formel eines 2-Methylcyclohexenyl-anilins mit 1,2-ständiger Doppelbindung zukommt, liefert ein öliges *Pikrat* und *Chlorhydrat*, dagegen ein festes *Platinsalz* vom Schmelzp. 211—212°.

Kondensiert man das o-Methylhexanon mit Anilin in salzsaurer Lösung bei höherer Temperatur, so nimmt die Bildung der ungesättigten Base zwar ein klein wenig zu, von höher (um 250° im Vakuum) siedenden Reaktionsprodukten, in denen vielleicht das Diamin enthalten sein könnte, bilden sich aber selbst bei 180° nur Spuren.

Digitized by Google

4. Versuche mit Cyclopentanon.

Die ursprünglich in größerem Ausmaß, zum Vergleich mit dem ringhomologen Cyclohexanon, in Aussicht genommenen Cyclopentanonversuche haben einstweilen in den meisten Teilen unvollendet bleiben müssen, da ihr Bearbeiter, Herr stud. Alfred Gerstäcker in der Blüte seiner Jahre leider dem Tode zum Opfer fiel. Im folgenden sei nur eine Versuchsreihe mit Dimethylanilin kurz geschildert: wie aus dem Vergleich mit den unter ganz gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen mit Cyclohexanon hervorgeht, ist beim Fünfringketon die Bildung des ungesättigten Amins viel mehr als beim Sechsringketon, das hauptsächlich das Diamin hervorbringt, bevorzugt. Die vergleichenden Versuche sollen später noch auf das siebengliedrige Suberon ausgedehnt werden.

Erwärmt man 20 g Cyclopentanon mit 86 g (3 Mol) Dimethylanilin und 2 Mol. konz. HCl 10 Stunden auf 150°, äthert die etwas trübe, rot gefärbte Flüssigkeit aus, setzt das Basengemenge in Freiheit und fraktioniert, so kann man es in 52 g Ausgangsamin, 20 g *Cyclopentenyl-dimethylanilin* und 12 g *1,1-Tetramethyldiamino-diphenylcyclopentan* zerlegen.

Die ungesättigte Base siedet unter 12 mm bei 160°, erstarrt in Eis zu einer farblosen Krystallmasse, verflüssigt sich aber schon bei 10°.

0,1356 g Subst.: 0,4132 g CO_2, 0,1139 g H_2O.

$C_{13}H_{17}N$	Ber.	C 83,40	H 9,09
	Gef.	„ 83,10	„ 9,33.

Sie liefert ein gut krystallisiertes *Chlorhydrat* (Schmelzp. 170°), ein sich langsam aus ätherischer Lösung abscheidendes *Pikrat* (Schmelzpunkt 129°) und ein sich schnell bildendes *Jodmethylat* (Zers.-P. 180°).

Reduziert man sie mit Natrium und Alkohol, so erhält man das flüssige *p-Cyclopentyl-dimethylanilin* als nicht erstarrende Flüssigkeit vom Siedep. 156° unter 12 mm.

0,1232 g Subst.: 0,3791 g CO_2, 0,1130 g H_2O.

$C_{13}H_{19}N$	Ber.	C 82,54	H 10,05
	Gef.	„ 82,56	„ 10,10,

dessen *Chlorhydrat* bei 175°, *Pikrat* bei 134° und *Jodmethylat* bei 179° schmelzen.

Digitized by Google

Das Diamin erstarrt sehr leicht beim Erkalten und schmilzt dann bei 128°.

0,1375 g Subst.: 0,4133 g CO_2, 0,1111 g H_2O.

$C_{21}H_{28}N_2$	Ber.	C 81,82	H 9,09
	Gef.	„ 81,98	„ 9,04.

Es liefert ein bei 213° schmelzendes *Chlorhydrat*, ein *Pikrat* vom Schmelzp. 181° und ein *Dijodmethylat*, das sich bei 195° zersetzt.

Setzt man in ganz derselben Weise wie das Cyclopentanon 20 g Cyclohexanon mit 75 g (3 Mol) Dimethylanilin um, so erhält man 47 g Ausgangsbase zurück; der umgesetzte Teil besteht aus 3,5 g Cyclohexenyldimethylanilin und 29 g 1,1-Tetramethyldiamino-diphenyl-cyclohexan.

5. Versuche mit Aceton.

Wenn man Anilin in salzsaurer Lösung mit Aceton ganz nach der Vorschrift von Homolka (a. a. O.) bei 150° umsetzt, das basische Reaktionsprodukt in Äther aufnimmt und fraktioniert, so destilliert zwar, nachdem sich das überschüssige Anilin verflüchtigt hat, fast alles bei 240—245° (12 mm) als das sofort in der Vorlage erstarrende 2,2-Diaminodiphenylpropan $(CH_3)_2C(C_6H_4NH_2)_2$ über; wenn man aber mit größeren Mengen arbeitet, dann beobachtet man zwischen 100 und 200° eine ganz kleine Fraktion, die zwar nur Bruchteile eines Procents ausmacht, deren Wahrnehmung aber, wie oben ausgeführt, für die vorliegende Untersuchung bedeutungsvoll war. Durch Anwendung einer größeren Menge Material gelang es uns, so viel von der Zwischenfraktion zu fassen, daß wir ihren im Vakuum um 140° siedenden Hauptbestandteil in einer zur Analyse (die unsere Vermutung bestätigte) ausreichenden Menge fassen konnten, aber ein weiteres Fortschreiten auf diesem Wege war aussichtslos. Ebenso vergeblich erwiesen sich die Versuche, aus dem Diamino-diphenyl-propan, das in beliebigen Mengen beschafft werden konnte, durch Erhitzen mit *wäßrigen* Säuren unter Spaltung des Moleküls zum basischen Methylstyrolderivat zu kommen und erst der Umweg über die Derivate der cyclischen Ketone und insbesondere die Ermittelung des Verhaltens der so gewonnenen basischen Diphenylmethanderivate gegenüber kleinen Mengen von Säuren *ohne Wasser* bei höherer Temperatur gaben uns die Möglich-

Digitized by Google

keit, ohne jede Schwierigkeit in den Besitz des p-Isopropenylanilins zu gelangen.

Man kann es fassen, wenn man, so wie dies beim Cyclohexanonderivat geschildert wurde, in einem Destillierkölbchen zum Diamin einige Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gibt, durch schwaches Erwärmen die Salzbildung herbeiführt, dann evakuiert, das Wasser weggehen läßt und nun weiter erhitzt: unter Schäumen destilliert von etwa 90° bis gegen 170° in einer 50—60 Proc. des Diamins entsprechenden Menge ein wenig gefärbtes Öl, während 40—50 Proc. als dunkle halbfeste Masse zurückbleiben. Das Destillat läßt sich durch fraktionierte Destillation in Anilin und eine von 125 bis 130° siedende Fraktion, das Isopropenyl-anilin, zerlegen, deren Mengen sich etwa wie 2 : 1 verhalten. Der Rückstand der ersten Destillation dürfte nur zum Teil aus unverändertem Diamin bestehen; zur größeren Hälfte besteht er zweifellos aus dem Polymerisationsprodukt der Isopropenylbase, das sich (vgl. weiter unten) leicht bei höherer Temperatur bildet; daher ist die Ausbeute hier geringer als in früher beschriebenen Fällen und als bei dem im nächsten Abschnitt zu erwähnenden, beständigeren Isobutenylkörper und daher ergibt sich die Notwendigkeit, keine allzu großen Mengen des Diamins (nicht über 15 g) zur Spaltung zu verwenden.

Das *Isopropenyl-anilin* stellt ein nicht krystallisierendes im Geruch an das Anilin etwas erinnerndes, fast farbloses Öl dar.

0,1177 g Subst.: 0,3524 g CO_2, 0,0882 g H_2O. — 4,635 mg Subst.: 0,439 ccm N (24°, 753 mm).

$C_9H_{11}N$	Ber.	C 81,27	H 8,27	N 10,52
	Gef.	„ 81,65	„ 8,39	„ 10,78.

Das *Chlorhydrat* scheidet sich in Äther als ein schnell erstarrendes Öl ab, schmilzt bei 230—235° und ist nicht sehr krystallisationsfreudig; das *Pikrat* fällt in Äther auch erst ölig aus und verwandelt sich allmählich in eine feste Krystallmasse vom scharfen Schmelzp. 180°. Beim Übergießen der gut gekühlten Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid tritt Erwärmung auf und wenn man nach zwei Stunden in Wasser gießt, wird das abgeschiedene Öl nach einigen Tagen

Digitized by Google

allmählich fest und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 110—111°.

3,285 mg Subst.: 0,232 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}ON$ Ber. N 8,09 Gef. N 8,19.

Einheitlich und gut krystallisiert läßt sich endlich auch der *Phenylthioharnstoff* fassen, wenn man Phenylsenföl unter Kühlung auf die Base einwirken läßt. Er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137° (ber. 10,45 N, gef. 10,63 N).

Die genannten Derivate müssen mit der frisch dargestellten und gut gekühlten Base gewonnen werden, wegen der schnellen Veränderung, der sie unterliegt. Sie ist frisch dargestellt ziemlich leicht beweglich ($d_4^{20} = 1{,}0320$); nach 1 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist sie bereits zäh, Faden ziehend, nach 2 Stunden sehr dick, nach 4 Stunden glashart und läßt sich zu einem nur wenig Öl enthaltenden amorphen Pulver zerreiben. Stellt man sie dann aufs Wasserbad, so wird sie erst dünnflüssiger, beginnt aber bald Krystalle abzuscheiden, die an Menge immer mehr zunehmen, so daß sich nach etwa 40 Stunden alles in eine krystallisierte bei 160—165° schmelzende Masse verwandelt. Diese Masse scheint im wesentlichen aus dem einheitlichen *dimeren* Produkt vom Schmelzp. 173° zu bestehen, denn durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir fast 80 Proc. davon rein isolieren.

0,1120 g Subst.: 0,3346 g CO_2, 0,0792 g H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2$ Ber. C 81,20 H 8,27
Gef. „ 81,48 „ 7,91.

0,1362 g Campher, 0,0110 g Subst. $\Delta t = 12°$.
Mol.-Gew. Ber. 266 Gef. 270.

Das dimere oder *bis-Isopropenyl-anilin* (VII oder VIII, S. 13) ist in Äther ziemlich schwer löslich. Das *Chlorhydrat* scheidet sich in Äther erst ölig ab, wird aber bald krystallin und schmilzt bei 228°, das *Pikrat* kommt aus Äther langsam, aber sofort gut krystallisiert heraus und zeigt den Schmelzpunkt 172°, mit Essigsäureanhydrid entsteht ein aus Alkohol gut krystallisierendes bei 205° schmelzendes *Di-Acetylderivat*, mit Phenylsenföl der *Phenylsulfoharnstoff* vom Schmelzp. 117°.

Digitized by Google

Alle diese Verbindungen lassen sich *nicht* aus den entsprechenden Derivaten der monomeren Base erhalten; diese sind vielmehr — wohl dank ihrem krystallisierten Zustand — im Gegensatz zur flüssigen Base durchaus beständig und, wenigstens ohne Zuhilfenahme chemischer Mittel, unpolymerisierbar. Gegen Permanganat erweist sich das Diisopropenyl-anilin ungesättigt und nimmt als Acetylverbindung ziemlich leicht in Gegenwart von Pd 2H auf. Wir führten die Hydrierung in Methanol durch, fällten das Hydrierungsprodukt mit Wasser aus, wobei es als langsam krystallin erstarrendes Öl herauskam und reinigten durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von viel Benzol, wobei langsam eine schöne Krystallisation in kleinen Nadeln erfolgte. Schmelzp. 121°.

2,545 mg Subst.: 7,015 mg CO_2, 1,740 mg H_2O.

$C_{22}H_{28}N_2O_2$	Ber.	C 75,00	H 7,96
	Gef.	„ 75,20	„ 7,65.

Mit Salzsäure läßt sich die gesättigte Acetylverbindung leicht zur gesättigten Base (abgeleitet von VII oder VIII, S. 13) verseifen.

Diese wird mit Alkali als dickes Öl ausgefällt und zeigt auch nach längerem Abkühlen keine Neigung zum Festwerden. Wenn man sie aber im Hochvakuum destilliert — sie geht unter 0,1 mm bei 205—210° als schwach gefärbtes Öl über — beginnt sie langsam zu krystallisieren und verwandelt sich nach mehreren Wochen in eine feste bei 50—52° schmelzende Masse.

0,1371 g Subst.: 0,4030 g CO_2, 0,1150 g H_2O.

$C_{18}H_{24}N_2$	Ber.	C 80,60	H 9,00
	Gef.	„ 80,20	„ 9,40.

In ihren Derivaten ist sie von der ungesättigten Base deutlich verschieden: das *Acetylprodukt* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol–Benzol bei 123°, der in Alkohol schwer lösliche *Di-phenylthioharnstoff* bei 178°; der Schmelzpunkt des in Alkohol schwer löslichen *Pikrats* liegt bei 213° und das sich in Äther schön krystallisiert abscheidende Chlorhydrat ist bis 275° nicht geschmolzen.

Daß die Base noch zwei primäre aromatisch gebundene

Digitized by Google

Aminogruppen enthält, folgt aus ihrem Verhalten bei der Diazotierung.

Die Suspension des in kaltem Wasser schwer löslichen Sulfats in überschüssiger 10-proc. Schwefelsäure wird bei 0° diazotiert und nachdem nach einigen Stunden eine klare Lösung sich gebildet hat, langsam bis zur Beendigung der N_2-Entwicklung erwärmt. Man äthert aus, entzieht das Phenol mit Alkali und fällt mit Säure, wobei man es als langsam erstarrendes Öl bekommt. Schmelzp. 106—107°.

0,0961 g Subst.: 0,2806 g CO_2, 0,0691 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O_2$	Ber. C 80,00	H 8,15
	Gef. „ 79,62	„ 8,05.

Die *Benzoylverbindung* ist fest, krystallisiert auch Alkohol gut und schmilzt bei 117°.

0,1363 g Subst.: 0,3985 g CO_2, 0,0768 g H_2O.

$C_{32}H_{30}O_4$	Ber. C 80,33	H 6,28
	Gef. „ 79,94	„ 6,30.

Die *Acetylverbindung* ist dickölig; flüssig aber destillierbar — der Siedepunkt liegt unter 1,5 mm bei 192° — ist der Dimethyläther (ber. C 80,54, H 8,72, gef. C 80,77 H 9,05).

Aus Aceton und Methylanilin (2 Mol) erhält man bei 10 stündigem Erhitzen in salzsaurer Lösung auf 150° in rund 50 Proc. Ausbeute das *2,2-Dimethyl-diamidodiphenyl-propan.* Es destilliert nach dem Übertreiben des unverbrauchten Methylanilins unter 1,5 mm bei rund 190°, erstarrt sehr schnell und schmilzt bei 138°.

0,1143 g Subst.: 0,3351 g CO_2, 0,0910 g H_2O. — 0,1421 g Subst.: 14,3 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$	Ber. C 80,26	H 8,72	N 11,01
	Gef. „ 79,97	„ 8,99	„ 11,40.

Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 218°, das gut krystallisierte *Acetylderivat* bei fast derselben Temperatur (139°) wie die Base (ber. N 8,28, gef. N 8,31), der sehr wenig in Alkohol lösliche *Di-phenylthioharnstoff* bei 170°.

Auch bei dieser Kondensation bildet sich spurenweise das am N monomethylierte *Isopropenyl-anilin*, das man in ergiebiger Menge nur aus dem Diamin erhalten kann. Da die Polymerisationstendenz der sekundären Base überraschenderweise bedeutend geringer als die der primären ist, so verläuft die Destillation des Diamins mit wenig Säure glatter: man

erhält unter 14 mm bei 80 bis gegen 140° in 60 Proc. Ausbeute ein Destillat, das zu gleichen Teilen aus Methylanilin und *N-Methyl-p-isopropenylanilin* besteht und leicht in die Bestandteile zerlegt werden kann. Die ungesättigte Base siedet unter 14 mm bei 123—125° und stellt ein leichtbewegliches fast farbloses Öl dar.

0,1566 g Subst.: 0,4669 g CO_2, 0,1239 g H_2O.

$C_{10}H_{13}N$	Ber.	C 81,18	H 8,84
	Gef.	„ 81,31	„ 8,85.

Sein leicht in Wasser und Alkohol lösliches *Chlorhydrat* konnten wir nur ölig bekommen, das *Pikrat* dagegen (Schmelzp. 147°) in gut krystallisierter Form.

Beim Stehen bei Zimmertemperatur ändert die Base ihre Konsistenz nur wenig; auch bei 100° erfolgt nur eine sehr langsame Veränderung:

Die ursprüngliche Dichte der Base 0,9675 ging bei einem unserer Versuche nach 20stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in 1,0067 über und diese Änderung um 4 Proc. machte sich beim Destillieren kaum bemerkbar: nur ein kleiner Bruchteil blieb als bis 160° (14 mm) nicht destillierender Rückstand zurück.

Nicht anders verhält sich das dimethylierte Isopropenylanilin.

Das Ausgangsmaterial, das *2,2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-propan* kann man, nebenbei bemerkt, bequemer aus Aceton und Dimethylanilin mit Salzsäure bei 150° als nach der Vorschrift von Doebner (a. a. O.) mit Chlorzink erhalten: nach dem Überdestillieren im Vakuum (Siedep. 248 bis 252° unter 13 mm, Ausbeute bei 6stündigem Erhitzen etwa 30 Proc.) erhält man es nämlich sofort rein (Schmelzp. 82°), während es bei Anwendung von $ZnCl_2$ niedriger schmilzt und mehrmals umkrystallisiert werden muß.[1]) Destilliert man es mit wenig Säure, dann geht (im Vakuum) von 90 bis gegen 140° zwar nur der dritte Teil über, und die Temperatur beginnt schnell zu steigen, das ist aber nicht etwa durch Polymerisation des ungesättigten Zerfallsproduktes bedingt, sondern nur dadurch, daß bei Gegenwart der zwei tertiären N-Atome die Spaltung — genau so wie beim Cyclohexanderivat von S. 30 — träger erfolgt: der Rückstand im Kolben erweist sich als reines tetramethyliertes Diamin und kann ein zweites und eventuell ein drittes Mal zur Spaltung angesetzt werden.

[1]) Vgl. hierzu den weiter unten beschriebenen Acetophenonversuch.

Digitized by Google

Das vom Dimethylanilin befreite *N-Dimethylisopropenylanilin* siedet unter 15 mm bei 120—122° und erstarrt in der Vorlage zu einer schneeweißen Krystallmasse vom Schmelzpunkt 74° (Mischprobe mit dem Diamin 50—52°).

0,1031 g Subst.: 0,3085 g CO_2, 0,0900 g H_2O.

$C_{11}H_{15}N$	Ber.	C 81,98	H 9,31
	Gef.	„ 81,63	„ 9,76.

Das — etwas hygroskopische — *Chlorhydrat* schmilzt bei 122°, das in Alkohol schwer lösliche *Pikrat* bei 96°.

Das krystallisierte ungesättigte Amin ist scheinbar unbegrenzt haltbar; aber auch bei viele Stunden langem Stehen auf dem Wasserbade in geschmolzenem Zustand tritt nur eine sehr geringe Veränderung ein und das Meiste kann bei der Destillation unverändert zurückgewonnen werden.

Wie Cyclohexanon, so kondensiert sich auch *Aceton* mit *m-Toluidin* so, daß eine Angliederung von zwei aromatischen Kernen an dasselbe C-Atom des Ketons überhaupt nicht erfolgt.

Erhitzt man die Komponenten (1 Mol : 2 Mol) in salzsaurer Lösung 10 Stunden auf 150—160°, so erhält man eine dunkelrote Flüssigkeit; das darin enthaltene Basengemenge geht unter 13 mm von 85 bis gegen 240° unter Hinterlassung eines kleinen glasigen Rückstandes über und läßt sich zerlegen in m-Toluidin (mehr als 80 Proc.) und zwei weitere Fraktionen eine von 150—155° (A, 9 Proc.) und eine von 225—230° (B, 3 Proc.) A stellt ein hellgelbes, leichtbewegliches Öl dar, ist um 3 C-Atome und 4 H-Atome reicher als m-Toluidin und zweifellos dessen 4-Isopropenylderivat.

0,1108 g Subst.: 0,3310 g CO_2, 0,0880 g H_2O. — 0,1124 g Subst.: 8,9 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{10}H_{13}N$	Ber.	C 81,63	H 8,84	N 9,52
	Gef.	„ 81,50	„ 8,88	„ 9,16.

Die Base liefert ein festes, ein klein wenig hygroskopisches *Chlorhydrat* vom Schmelzp. 217°, ein in Alkohol schwer lösliches *Pikrat* vom Schmelzp. 224° und eine *Acetylverbindung*, die ölig blieb. Bei der Ladenburg-Reduktion nimmt sie in der zu erwartenden Weise 2H auf und liefert das unter 13 mm bei 141—145° siedende 3-Methyl-4-isopropyl-anilin, das leichtflüssiger als A ist.

0,1072 g Subst.: 0,3152 g CO_2, 0,0960 g H_2O.

$C_{10}H_{15}N$	Ber.	C 80,53	H 10,07
	Gef.	„ 80,22	„ 10,02.

Das Methylisopropyl-anilin, das vermutlich leicht über das zugehörige Phenol zum 3-Methyl-4-isopropylcyclohexanol, einem neuen

Digitized by Google

strukturisomeren des Menthols, herüberleiten wird, gibt mit Salzsäure ein *Chlorhydrat* vom Schmelzp. 211° (Mischprobe mit dem Chlorhydrat von A 186—189°) und ein im Gegensatz zu A öliges Pikrat.

B stellt eine zähe glasartige Masse dar, und dürfte seiner Zusammensetzung nach mit *3-Methyl-4,6-di-isopropenyl-anilin* identisch sein.

0,1564 g Subst.: 0,4816 g CO_2, 0,1236 g H_2O. — 0,1158 g Subst.: 7,7 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{13}H_{17}N$	Ber.	C 83,55	H 9,09	N 7,48
	Gef.	„ 83,81	„ 8,84	„ 7,68.

Das — nicht hygroskopische — *Chlorhydrat* schmilzt bei 218°, das in Alkohol schwer lösliche *Pikrat* bei 204°.

Die Nachbarschaft von Substituenten (Methyl bzw. NH_2) zu Isopropenyl wirkt bei A sowohl wie bei B einer Polymerisation entgegen[1]):

A, bei dem wir die Verhältnisse genauer untersucht haben, konnten wir z. B. bis zu 16 Stunden auf 100° erwärmen, ohne die Bildung von mehr als etwa 10 Proc. einer dicken bis 160° nicht überdestillierenden Masse wahrzunehmen. Ebenso wirkt natürlich die Nachbarschaft des Substituenten einer Anlagerung von andersartigen Molekülen entgegen: das geht schon aus der Nichtbildung einer Diphenylmethanbase bei der Kondensation von Aceton und m-Toluidin hervor und kann weiter an dem Verhalten von A gegen salzsaures Anilin erkannt werden: erhitzt man das Gemisch auf dem Wasserbade 60 Stunden und arbeitet in der üblichen Weise auf, so kann man fast 70 Proc. des Basengemisches zurückgewinnen; das Vereinigungsprodukt, das in knapp 20 Proc. Ausbeute erhalten wurde, stellt ein zähes Glas dar und siedet unter 0,5 mm bei 200—205° ($C_{16}H_{20}N_2$ ber. N 11,67, gef. N 11,41).

6. Versuche mit Methyläthyl-keton.

Das *2,2-Diamidodiphenyl-n-butan*, das entsprechend dem Propanderivat von Homolka (a. a. O.) aus Anilin und Methyläthylketon in salzsaurer Lösung bei 150° erhalten wurde, läßt sich am besten durch Destillation der basischen Reaktionsmasse isolieren: es siedet unter 3 mm um 210° als dickes, gelbes, weniger leicht als die Propanverbindung krystallisierendes Öl; auch die Ausbeute (20 Proc.) ist geringer. Äußerst gering ist der niedriger (um 130°) siedende Anteil, in dem eine Spur einer ungesättigten Base enthalten ist und auch das

[1]) Genauere Versuche über die Polymerisierbarkeit des o-Methyl-isopropenyl-benzols im Vergleich zum Isopropenyl-benzol scheinen noch zu fehlen.

Digitized by Google

Erhitzen des Diamins mit *wäßriger* Salzsäure liefert ihn nur spurenweise. Destilliert man aber das Diamin mit wenig HCl oder H_2SO_4, so ist die Ausbeute an p-Isobutenyl-anilin dank seiner im Vergleich zum Isopropenyl-anilin viel geringeren Veränderlichkeit eine weit bessere: unter 14 mm verflüchtigt sich von 90° bis über 140° in über 80 Proc. Ausbeute ein Öl, das sich leicht in etwa gleiche Teile Anilin und Isobutenyl-anilin zerlegen läßt. Das letztere siedet bei 140—145° als fast farblose Flüssigkeit:

3,055 mg Subst.: 9,160 mg CO_2, 2,445 mg H_2O. — 0,1754 g Subst.: 14,4 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_{13}N$	Ber.	C 81,63	H 8,84	N 9,52
	Gef.	„ 81,80	„ 8,96	„ 9,63.

Die Base gibt ein gut krystallisiertes *Chlorhydrat* vom Schmelzpunkt 238°, ein ebenso gut krystallisiertes *Pikrat* vom Schmelzp. 196°, einen in Alkohol schwer löslichen *Phenylthioharnstoff* vom Schmelzp. 131° und endlich eine gut krystallisierte bei 121° schmelzende *Acetylverbindung.*

2,635 mg Subst.: 7,320 mg CO_2, 1,865 mg H_2O.

$C_{12}H_{15}NO$	Ber.	C 76,19	H 7,92
	Gef.	„ 75,81	„ 7,94.

Die Dichte der frisch destillierten Base (d_4^{19}) beträgt 0,9899. Sie ändert sich beim Stehen, im Gegensatz zur Dichte der Isopropenylbase, nur wenig, denn der Wert steigt nach 2 Tagen auf 0,9969 und nach vier Tagen auf 1,0015. Erwärmt man dann noch 24 Stunden auf dem Wasserbade, so wird die Verbindung zwar dunkler und auch merklich dickflüssiger, beim Destillieren gehen aber immer noch 75 Proc. in unveränderter Form über; das letzte Viertel hinterbleibt als dunkelrotes, hartes Glas und ließ sich einstweilen nicht in eine einheitliche krystallisierte Form überführen.

Auch mit salzsaurem Anilin verläuft die Vereinigung ziemlich träge, denn die Ausbeute an Diamino-diphenyl-n-butan beträgt nach 24stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade knapp 50 Proc.

Die Umsetzungen des Methyläthyl-ketons mit Methyl- und Dimethylanilin schließen sich denen mit Anilin ganz an. *Das 2,2-Di-methylamino-diphenyl-n-butan* siedet unter 4 mm der Hauptsache nach bei 240°, erstarrt leicht beim Zerreiben mit Petroläther, läßt sich gut aus Methanol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 98°.

Digitized by Google

0,1032 g Subst.: 0,3039 g CO_2, 0,0844 g H_2O. — 0,1074 g Subst.: 10 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{18}H_{24}N_2$	Ber.	C 80,54	H 9,01	N 10,44
	Gef.	„ 80,34	„ 9,15	„ 10,73.

Im Gegensatz zur gut krystallisierten Base ist das *Chlorhydrat* zäh-klebrig; ebenso unerfreuliche Eigenschaften zeigt das *Pikrat*, wogegen der *Di-phenylthioharnstoff* (Schmelzp. 142°) und die *Diacetylverbindung* (Schmelzp. 121°) sich krystallisationsfreudiger erwiesen.

Im Vorlauf von Diamin ist in ganz geringer Menge das ungesättigte p-Isobutenyl-methylanilin enthalten, das wir bei einem mit größeren Mengen Material ausgeführten Versuch rein fassen konnten. Es siedet unter 14 mm bei 145—150° und stellt ein schwach gelbes ziemlich leicht bewegliches Öl dar.

0,1472 g Subst.: 0,4442 g CO_2, 0,1236 g H_2O. — 0,1096 g Subst.: 8,2 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{11}H_{15}N$	Ber.	C 81,93	H 9,38	N 8,69
	Gef.	„ 82,36	„ 9,39	„ 8,50.

Das *Chlorhydrat* und *Pikrat* der Base, die man natürlich viel ergiebiger aus dem Diamin wird erhalten können, sind ölig.

Das *2,2-Tetramethyldiamino-diphenyl-n-butan*, das in etwa derselben Ausbeute wie die zwei methylärmeren Verbindungen gefaßt werden kann, siedet unter 0,8 mm bei 210—212° als dickes gelbes Öl und konnte nicht zur Krystallisation gebracht worden.

0,2035 g Subst.: 0,6021 g CO_2, 0,1733 g H_2O.

$C_{20}H_{28}N_2$	Ber.	C 81,03	H 9,52
	Gef.	„ 80,71	„ 9,52.

Sein *Chlorhydrat* ist etwas hygroskopisch und schmilzt bei 125°, das *Pikrat* ist gut krystallisiert, zeigt aber einen unscharfen Schmelzp. (80 bis 90°). Gut krystallisiert erhält man endlich das in kaltem Alkohol und Wasser schwer lösliche *Jodmethylat* vom Schmelzp. 202°.

Der Säurezerfall erfolgt auch hier — wie bei früher beschriebenen ditertiären Aminen (vgl. S. 30 und 43) — unvollständig, denn einmaliges Überdestillieren mit HCl oder H_2SO_4 liefert an Destillat (100—180°) nur 60 Proc. Das vom Dimethylanilin leicht zu trennende *p-Isobutenyl-dimethylanilin*, das die Hälfte des Destillats ausmacht, siedet unter 14 mm bei 138—142° als wasserhelles, dünnes, an Dimethylanilin im Geruch kaum noch erinnerndes Öl.

Digitized by Google

0,1634 g Subst.: 0,4896 g CO_2, 0,1392 g H_2O.

$C_{12}H_{15}N$	Ber. C 82,28	H 9,94
	Gef. „ 82,47	„ 9,52.

Das in Alkohol schwer lösliche *Pikrat* schmilzt bei 125°, das sich leicht bildende *Dijodmethylat* bei 175°.

0,1568 g Subst.: 0,2808 g CO_2, 0,0976 g H_2O.

$C_{14}H_{21}N_2S_2$	Ber. C 49,21	H 6,31
	Gef. „ 48,85	„ 6,58.

Die Polymerisation der Base ist eine kaum merkliche; die Dichte (d_4^{20}) des frisch destillierten Präparats (0,9561) ändert sich beim Stehen nicht wesentlich.

7. Versuche mit Methyl-n-butyl- und Methylphenylketon.

Aus den Umsetzungsprodukten von Methylbutyl-keton mit aromatischen Basen lassen sich die durch äquimolekularen Zusammentritt gebildeten ungesättigten Amine in relativ viel erträglicherer Ausbeute als beim Aceton und Methyläthylketon fassen und man kann wohl erwarten, daß dies bei den höheren Ketonhomologen noch mehr der Fall sein wird. Auf der anderen Seite ist der Verlauf der Reaktion ein viel langsamerer, und die Gesamtausbeute ist, wenn nicht extrem lange Einwirkungsdauer angewandt wird, eine bescheidene. Als Beispiel führen wir das am genauesten untersuchte Verhalten des Dimethylanilins gegen Methyl-n-butylketon an.

Wenn man die Lösung der Base (2 Mol) in konzentrierter Salzsäure (2 Mol) mit dem Keton (1 Mol) 8 Stunden auf 160° erwärmt, ist von der Ketonschicht noch die Hälfte vorhanden. Sie verschwindet auch nach weiteren 15stündigem Erwärmen auf 170° nicht ganz und wenn man dann das Basengemenge in Freiheit setzt, gewinnt man die Hauptmenge des Dimethylanilins zurück. Unter 12 mm destilliert bei 150—200° eine kleine Zwischenfraktion (A), der bis 260° eine größere Fraktion (B) folgt. — Aus A läßt sich durch mehrmaliges Destillieren mit einer 5 Proc. (auf das Keton bezogen) betragenden Ausbeute das bei 160—162° unter 12 mm siedende *p-Isohexenyl-dimethylanilin* als gelbliches Öl isolieren, das stark ungesättigt ist.

0,1020 g Subst.: 6,4 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{11}H_{21}N$	Ber. N 6,89	Gef. N 7,22.

Es bildet, als gut charakterisiertes Derivat, ein festes bei 175° schmelzendes *Jodmethylat*. B besteht im wesentlichen aus dem unter

Digitized by Google

4 mm bei 230—234° siedenden *2,2-Tetramethyl-diamino-diphenyl-n-hexan*, einem zähen gelben Öl.

0,1094 g Subst.: 8,3 ccm (23°, 759 mm).

$C_{22}H_{32}N_2$ Ber. N 8,97 Gef. N 8,75.

Die Ausbeute (auf das Keton bezogen) beträgt nahezu 15 Proc. Gut charakterisiert ist das in kaltem Wasser schwer lösliche Di-jodmethylat vom Schmelzp. 196°.

Durch Erhitzen von *Acetophenon* mit *Dimethylanilin* und Chlorzink hatte seinerzeit Doebner (a. a. O.) neben Triphenylbenzol und Tetramethyl-diamino-diphenylmethan eine ölige Base von der Zusammensetzung des *Tetramethyldiamino-triphenyläthans* $C_6H_5C(CH_3).[C_6H_4N(CH)_2]_2$ erhalten, die ihm auch lauter ölige Salze lieferte. Die Chlorzinkeinwirkung führt hier in noch höherem Maße als beim Aceton und Dimethylanilin (vgl. S. 43) zu Nebenreaktionen und eine viel glattere Umsetzung läßt sich erzielen, wenn man unter Druck mit konz. Salzsäure arbeitet. Nimmt man Keton und Base im Verhältnis 1 Mol : 2 Mol und bleibt 10 Stunden bei 160—170°, so läßt sich aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit etwa die Hälfte des angewandten Ketons unverändert zurückgewinnen. Der basische Teil liefert nach dem Abdestillieren des unveränderten Dimethylanilins ein Öl, von dem ein kleiner Teil unter 16 mm bei 210—250° (A), ein größerer unter 0,75 mm bei 230—260° (B) destilliert.

B, das der Hauptmenge nach bei 250—255° übergeht und nahezu 20 Proc. der Theorie (auf das Keton bezogen) beträgt, ist rötlich gelb gefärbt, erstarrt beim Erkalten zu einer zähen Masse und wird beim Verreiben mit wenig Petroläther oder kaltem Alkohol krystallin. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das reine *Tetramethyldiamino-triphenyläthan* als farblose Krystallmasse vom Schmelzp. 134°.

0,1021 g Subst.: 0,3124 g CO_2, 0,0754 g H_2O.

$C_{24}H_{28}N_2$ Ber. C 83,67 H 8,19

Gef. „ 83,47 „ 8,26.

Das *Chlorhydrat* und das *Pikrat* sind ölig; gut krystallisiert erhält man das *Dijodmethylat*, das bei 188° schmilzt.

0,2111 g Subst.: 0,1567 AgJ.

$C_{26}H_{34}N_2J$ Ber. J 40,40 Gef. J 40,35.

Digitized by Google

A geht im wesentlichen unter 13 mm bei 208—211° über und stellt ein ziemlich leicht bewegliches Öl dar, dessen Verhalten gegen $KnMO_4$ und Zusammensetzung darauf hinweist, daß hier das *p-α-Phenylvinyl-dimethylanilin* $CH_2{=}C(C_6H_5){-}C_6H_4N(CH_3)_2$ vorliegt. Die Ausbeute beträgt 7—8 Proc. (auf das Acetophenon bezogen).

0,0986 g Subst.: 0,3118 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,1294 g Subst.: 7,6 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_{17}N$	Ber.	C 86,10	H 7,62	N 6,27
	Gef.	„ 86,27	„ 7,78	„ 6,60.

Das *Pikrat* der Base ist ölig. Das *Chlorhydrat* fällt in Äther fest aus, schmilzt nach dem Trocknen scharf bei 144°, färbt sich bald rötlich und wird allmählich klebrig; das in Alkohol schwer lösliche *Jodmethylat* (Schmelzp. 170°) ist dagegen gut haltbar.

Die Base kann durch Destillation des Diamins mit ganz wenig H_2SO_4 bequem erhalten werden; auch hier ist wie bei anderen tetramethylierten Diaminen die Spaltung bei einmaliger Destillation unvollständig (60 Proc.) und die Destillation wird zweckmäßig zweimal wiederholt. Die Trennung von dem viel niedriger siedenden Dimethylanilin ist hier ganz besonders einfach.

Die Polymerisationstendenz des in der Seitenkette phenyllierten Vinyl-dimethylanilins ist sehr gering. Bei Zimmertemperatur ließ sich eine Änderung der Dichte, die wir nach der Destillation bei 20° zu 1,0409 bestimmten, nicht wahrnehmen.

8. Versuche mit Aldehyden.

Daß primäre aromatische Amine in saurer Lösung mit aliphatischen Aldehyden einen Chinolinringschluß erleiden, ist bekannt. Durch einen mit Anilin und n-Butyraldehyd genau durchgeführten Versuch überzeugten wir uns, daß neben dem bekannten *2-Propyl-3-äthylchinolin* (Siedep. 160° unter 12 mm) und einer glasigen, dunklen unter 0,1 mm sich erst gegen 290—300° verflüchtigenden Masse 1,1-Diaminodiphenylbutan sich in nachweisbarer Menge bei der Kondensation nicht bildet: die Geschwindigkeit der Chinolinkondensation überwiegt offenbar bei weitem. Um die Verhältnisse bei tertiären Aminen, insbesondere um den Übergang der Diphenylmethanbasen in

Digitized by Google

ungesättigte Monoamine zu prüfen, wählten wir nicht die aus der Literatur (vgl. S. 10) aus Acetaldehyd und Dimethylanilin bekannte Verbindung — es war zu erwarten, daß das basische Styrol $CH_2 = CH.C_6H_4N(CH_3)_2$, selbst wenn es sich primär bilden sollte, sehr leicht einer Polymerisation anheimfallen würde —, sondern wandten uns den aus n-Butyraldehyd zu erwartenden Stoffen zu. Wir konnten prinzipiell eine vollständige Übereinstimmung mit den in der Ketonreihe ermittelten Verhältnissen feststellen.

Wenn man Butyraldehyd (1 Mol) mit Dimethylanilin (2 Mol), 20-proc. wäßriger HCl (2 Mol) und der zur Erzeugung einer homogenen Flüssigkeit notwendigen Menge Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, so ist die Umsetzung eine sehr langsame; sie ist auffallend langsam im Vergleich zu der bei aromatischen Aldehyden zu beobachtenden (vgl. weiter unten), denn sie beträgt nach 5 Tagen erst etwas über 30 Proc.: die tiefrote Flüssigkeit, in der eine kleine Menge Harz abgeschieden ist, wird davon filtriert, der Alkohol und unverbrauchter Aldehyd mit Wasserdampf entfernt und das mit Alkali abgeschiedene dunkle Öl fraktioniert: nach dem Abdestillieren des Dimethylanilins unter 12 mm wird der Druck auf 0,3 mm erniedrigt; nach einem kleinen Vorlauf, aus dem das unten beschriebene n-Butenyl-anilin in kleiner Menge herausfraktioniert werden konnte und unter Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes geht Alles als dickes gelbes Öl von 200 bis gegen 240° über und verflüchtigt sich beim nochmaligen Fraktionieren im wesentlichen bei 225—227°. Die Verbindung erweist sich als das erwartete *1,1-Tetramethyldiamino-diphenylbutan.*

0,1037 g Subst.: 0,3093 g CO_2, 0,0893 g H_2O. — 0,1449 g Subst.: 12,1 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{20}H_{28}N_2$	Ber.	C 81,01	H 9,53	N 9,45
	Gef.	„ 81,36	„ 9,64	„ 9,54.

Wenn man es mit ganz wenig Schwefelsäure im Vakuum destilliert, so geht unter 12 mm von 90 bis gegen 170° ein Gemisch von Zerfallsprodukten über, aber die Menge ist gering (30 Proc.) und um so bedeutender die Menge des zurückbleibenden schwarzen glasigen Rückstandes. Da das Destillat

Digitized by Google

Dimethylanilin und das *p-n-Butenyl-dimethylanilin* in nahezu gleichen Mengen enthält, so handelt es sich bei diesem Rückstand offenbar nicht um ein Polymerisationsprodukt der ungesättigten Base, sondern um ein Umwandlungsprodukt des Diamins, dessen Natur noch nicht klar ist. Das ungesättigte Amin läßt sich durch Destillation leicht herausarbeiten und stellt ein ziemlich dünnflüssiges Öl vom Siedep. 140—142° (12 mm) dar. $d_4^{15} = 0{,}9395$.

0,1030 g Subst.: 0,3086 g CO_2, 0,0954 g H_2O.

$C_{12}H_{17}N$	Ber.	C 82,20	H 9,80
	Gef.	„ 81,75	„ 10,12.

Es bildet ein gut krystallisiertes rotgelbes *Pikrat* vom Schmelzp. 99—100°.

Beim Stehen bei Raumtemperatur und auch beim Erwärmen zeigt das p-Butenyldimethylanilin kaum Neigung zur Polymerisation: selbst nach 24-stündigem Erwärmen auf 100° konnten wir fast die gesamte Menge mit unverändertem Siedepunkt zurückgewinnen: es zeigt sich also eine weitgehende Analogie mit dem Isobutenyl- und Isopropenyl-dimethylanilin. Diese Analogie tritt auch in der relativ geringen Tendenz, sich mit andersartigen Molekülen zu vereinigen, zutage: nach 30-stündigem Erwärmen mit salzsaurem Anilin konnte mehr als die Hälfte zurückgewonnen werden: der Rest hatte sich in das unter 0,2 mm um 205—210° siedende *1,1-Amidophenyl-dimethylamidophenyl-butan* $C_3H_7.CH[C_6H_4NH_2].[C_6H_4N(CH_3)_2]$, ein dickes nicht krystallisierendes Öl, verwandelt.

0,1138 g Subst.: 10,2 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{18}H_{21}N_2$	Ber. N 10,44	Gef. N 10,49.

Der Wunsch, die geringe Umsetzungsgeschwindigkeit des Butyraldehyds mit aromatischen Aminen in wäßriger saurer Lösung mit der Umsetzungsgeschwindigkeit von aromatischen Aldehyden unter den gleichen Bedingungen zu vergleichen, war es, der uns zuerst die Veranlassung gab, auch die *aromatischen Aldehyde* in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. — Daß sie sich in gewissem Ausmaß in 20-proc. saurer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Aminen umsetzen würden, war natürlich zu erwarten, wir waren aber doch überrascht, in wie großem Umfang diese Umsetzung vor sich

Digitized by Google

geht. Unsere Versuche führten wir mit Benzaldehyd, p-Dimethylamido-benzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd auf der einen und mit Dimethylanilin auf der anderen Seite in einer Stickstoffatmosphäre aus, verwendeten 1 Mol. Aldehyd, 2 Mol. Base, 2 Mol. HCl und setzten Alkohol bis zur Homogenisierung der Lösung zu. Nach bestimmten Zeiträumen wurde der unverbrauchte Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben[1]) und bestimmt, nach dem Alkalischmachen in ähnlicher Weise die Menge des unverbrauchten Dimethylanilins festgestellt und das rückständige Umsetzungsprodukt untersucht. Diese Untersuchung ließ sich besonders genau beim Leukomalachitgrün und Leukomethylviolett durchführen, weil beide Basen, wie sich herausstellte, im Hochvakuum unzersetzt flüchtig sind und so das mit gewissen Verlusten verbundene Umkrystallisieren vermieden werden konnte: das erstere siedet unter 0,1 mm bei 235—240°, das letztere um 280°.

1. Benzaldehyd und $C_6H_5N(CH_3)_2$ gaben nach 5 Stunden 50 Proc. des Aldehyds und 52 Proc. des Amins, nach 15 Stunden 24 Proc. des Aldehyds und 25 Proc. des Amins, nach 24 Stunden 7 Proc. des Aldehyds und 8—9 Proc. des Amins zurück; die umgesetzte Menge bestand aus reinem *Leukomalachitgrün.*

2. p-Dimethylamido-benzaldehyd und Dimethylanilin gaben nach 24 Stunden nur Spuren Aldehyd und Amin zurück; entstanden war nur *Leukomethylviolett.*

3. p-Nitrobenzaldehyd und $C_6H_5N(CH_3)_2$ gaben nach 18 Stunden 8 Proc. des Aldehyds und etwas über 10 Proc. Dimethylanilin zurück; das Umsetzungsprodukt war *p-Nitro-leukomalachitgrün.*

Da, wie schon in der Einleitung erwähnt, die Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach in zwei Stufen verläuft und bei keinem der Versuche 1—3 das Produkt der ersten Stufe, das Hydrol, in wahrnehmbarer Weise gebildet worden war, mußte der Schluß gezogen werden, daß die zweite Stufe (vgl. S. 9) *mindestens* mit derselben Geschwindigkeit wie die erste sich abspielt. Die zur Prüfung dieses Schlusses angestellten Versuche, die in gleicher Konzentration unter Zusatz derselben Menge Säure und Alkohol und auch in einer N_2-Atmosphäre ausgeführt wurden, ergaben folgendes:

---

[1]) Bzw. direkt ausgeäthert.

Digitized by Google

4. p-Dimethylaminobenzhydrol und Dimethylanilin lieferten nach 5 Stunden 70 Proc., nach 15 Stunden 40 Proc., nach 24 Stunden 25 Proc. unverbrauchtes Dimethylanilin zurück.

5. p'-Nitro-p-Dimethylamido-benzhydrol und Dimethylanilin lieferten nach 18 Stunden 33 Proc. Dimethylanilin zurück.

Daraus muß, wie in der Einleitung schon erwähnt, geschlossen werden, daß in saurer Lösung aus 1 Mol. eines aromatischen Aldehyds und 1 Mol. eines aromatischen Amins zunächst ein sehr aktives, mit einem basischen Hydrol nicht identisches, ihm aber nahestehendes Produkt entsteht. Ob es je gelingen wird, dieses Produkt zu fassen, ist leider wenig wahrscheinlich.

II. Carbonylverbindungen und Phenole.

Wie in der Aminreihe sollen hier zunächst die Versuche mit cyclischen Ketonen beschrieben werden; an sie schließen sich die Versuche mit Aceton und Methyläthyl-keton an und es folgen zuletzt die Versuche mit Acet-, Propion- und n-Butyraldehyd. Am ausführlichsten werden von uns die Verhältnisse in der Reihe des Cyclohexanons und Acetons geschildert.

1. Versuche mit Cyclohexanon.

Schmidlin und Lang (a. a. O.) kondensierten Cyclohexanon mit fast der doppelten theoretisch notwendigen Menge Phenol durch kurzes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 50—70° und erhielten das 1,1-Dioxydiphenyl-cyclohexan mit einer Durchschnittsausbeute von 25 Proc. Mit besserer Ausbeute läßt sich das Kondensationsprodukt fassen, wenn man Phenol (2 Mol), mit dem Keton (1 Mol) und einer $^1/_3$ vom Gewicht des letzteren betragenden Menge konz. Salzsäure bei 36° stehen läßt: das krystallinisch abgeschiedene Diphenol, das nach scharfem Absaugen und Auswaschen mit Wasser fast rein ist, bildet sich bei 30-stündiger Dauer der Reaktion mit 35 Proc., bei 60-stündiger mit 65 Proc. Ausbeute. Um genau festzustellen, ob bei der Reaktion ähnlich wie bei der Aminkondensation auch niedrigermolekulare Produkte entstehen, haben wir in mehreren Versuchen die gesamte Reaktionsmasse in Äther aufgenommen und destilliert: wir konnten neben dem niedrig siedenden Phenol–Cyclohexanon-

Digitized by Google

Gemisch und dem unter 15 mm bei 281° unzersetzt siedenden Diphenol in der Regel um 140° eine kleine Zwischenfraktion isolieren, diese erwies sich aber nur als reines, aus Cyclohexanon durch Selbstkondensation entstehendes o-Cyclohexyliden-cyclohexanon (ber. C 80,93, H 10,19; gef. C 80,52, H 10,18, Schmelzp. des Semicarbazons 175°): Cyclohexenyl- bzw. Cyclohexyl-phenol waren auch nicht spurenweise zu fassen.

Das 1,1-Dioxydiphenyl-hexan, dessen von Schmidlin und Lang angegebene Eigenschaften wir voll und ganz wiederfanden, läßt sich mit Alkali und Dimethylsulfat leicht zum *Dimethyläther*, einer farblosen, etwas dicken Flüssigkeit methylieren, die unter 16 mm bei 260—263° siedet und bei Abwesenheit von Impfkrystallen lange flüssig bleibt. Bei starkem Abkühlen wird die Verbindung leicht fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 82°.

0,1548 g Subst.: 0,4608 g CO_2, 0,1094 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_2$	Ber.	C 81,08	H 8,11
	Gef.	„ 81,18	„ 7,91.

Gut krystallisiert ist auch die *Diacetylverbindung*, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid schnell entsteht und nach dem Umlösen aus Methanol bei 122° schmilzt.

0,1256 g Subst.: 0,3454 g CO_2, 0,0806 g H_2O.

$C_{22}H_{24}O_4$	Ber.	C 75,00	H 6,82
	Gef.	„ 75,10	„ 7,17.

Wenn man das 1,1-Dioxy-diphenyl-cyclohexan, das im Vakuum der Wasserstrahlpumpe ohne nachweisbare Zersetzung destilliert werden kann, bei gewöhnlichem Druck destilliert, so verflüchtigt sich, während die Temperatur der Flüssigkeit von etwa 290 bis gegen 380° und die Temperatur der Dämpfe von etwa 180° bis etwa 300° ansteigt, ein in der Vorlage teilweise krystallinisch erstarrendes Öl; rund 20 Proc. des Destillierguts bleiben dann als dunkle harzige, sich beim weiteren Erhitzen tief zersetzende Masse zurück. Das Destillat liefert beim Fraktionieren im Vakuum (13 mm) bis gegen 100° fast zur Hälfte Phenol, dann steigt die Temperatur schnell und von 165—167° destilliert der Rest als farbloses Öl, das in der Vorlage alsbald zu einer unscharf von 95 bis 102° schmelzenden Krystallmasse erstarrt und sich als Gemisch des weiter unten beschriebenen *Cyclohexenyl-* und *Cyclohexyl-phenols* erweist. Bei Zusatz einer kleinen Menge Tonerde, Thorerde oder dergl. zum Destilliergut bleibt das Ergebnis das gleiche. Setzt man beim Destillieren den Druck auf 250 mm herab und destilliert recht schnell (etwa 3 g in der Minute), so erhält man ohne nennenswerten Vorlauf um 310° ein sofort festwerdendes Destillat, das sich als unveränderte Dioxyverbindung erweist; destilliert man aber dreimal so langsam, so

Digitized by Google

erstarrt das Destillat zwar auch schnell, schmilzt aber unscharf und erweist sich als Gemisch: beim Destillieren im Vakuum sondert es in einer etwa 40 Proc. betragenden Menge von 100° bis gegen 200° einen Teil ab, der sich beim nochmaligen Fraktionieren zu fast gleichen Teilen in Phenol (80—100°) und ein bei 165—185° siedendes farbloses Öl (A) zerlegen läßt.

A erstarrt restlos, schmilzt bei 116°, erhöht beim Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt auf 123° und erweist sich als *Cyclohexenyl-phenol.* Sein eigenartiges Verhalten beim Erhitzen erklärt die bei der ersten Destillation beschriebenen Erscheinungen: *ganz kurzes* Erhitzen am Rückfluß unter gewöhnlichem Druck verträgt es, ohne sich merklich zu verändern, bei längerem Erhitzen zum Sieden wird es dunkler und wenn man es nach 30 Minuten langem Sieden im Vakuum fraktioniert, so geht nur die Hälfte (B) unterhalb von 200° (170—180° bei 14 mm) über; der Rest bleibt als die gleiche dunkelbraune, harzige, nicht destillierbare Masse (C) zurück, wie sie vorhin beschrieben wurde.

B, das schnell erstarrt, zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol einen dem Cyclohexenyl-phenol naheliegenden Schmelzp. (131°), gibt mit ihm aber eine starke Depression (95—105°, vgl. den ersten Destillationsversuch), dagegen keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem bereits bekannten[1]) *p-Cyclohexyl-phenol.*

0,1040 g Subst.: 0,3124 g CO_2, 0,0870 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber.	C 81,94	H 9,16
	Gef.	„ 81,94	„ 9,36.

Zur Charakteristik des p-Cyclohexyl-phenols und zur Unterscheidung vom Hexenylkörper kann man sich zweckmäßig des *Methyläthers* und der *Acetylverbindung* bedienen. Der erstere bildet sich leicht mit Dimethylsulfat und Alkali, ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 58° ($C_{13}H_{18}O$ ber. C 82,10, H 9,47; gef. C 82,25, H 9,60), die letztere, die wir durch Stehenlassen des Phenols in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid bereiteten, siedet unter 15 mm bei 170°, erstarrt beim Stehen langsam aber vollständig und zeigt dann den Schmelzp. 35°.

Die Löslichkeitseigenschaften des *Cyclohexenyl-phenols* sind die gleichen wie die des wasserstoffreicheren Körpers und auch der Siedepunkt ist nicht wesentlich verschieden.

[1]) Kursanoff, A. 318, 309 (1901).

Digitized by Google

Ob der Schmelzp. 123° der absolut reinen Verbindung entspricht und durch weitere Reinigung nicht noch erhöht werden kann, möchten wir dahingestellt sein lassen: bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Kondensationsprodukten liegt der Schmelzpunkt des ungesättigten Phenols in der Regel über dem des gesättigten, so daß der Schmelzp. 123° vielleicht durch Spuren schwer entfernbaren Cyclohexylphenols bedingt sein könnte, die in der Analyse kaum zum Vorschein kommen.

2,800 mg Subst.: 8,491 mg CO_2, 2,106 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O$	Ber.	C 82,98	H 8,51
	Gef.	„ 82,73	„ 8,40.

Sehr charakteristisch unterscheiden sich die Derivate des Hexenyl- von denen des Hexylkörpers. Der *Methyläther* entsteht in flüssiger Form, siedet unter 14 mm bei 155° und erstarrt sehr langsam zu einer farblosen Krystallmasse vom Schmelzp. 35°. Mit dem Methyläther der Hexylreihe tritt momentane Verflüssigung ein. Die *Acetylverbindung* dagegen wird direkt fest erhalten, schmilzt bei 52° und verflüssigt sich ebenso beim Vermischen mit dem Acetylderivat des Hexylphenols.

0,1418 g Subst.: 0,4044 g CO_2, 0,0966 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_2$	Ber.	C 77,78	H 7,41
	Gef.	„ 77,78	„ 7,62.

In eiskalter Schwefelkohlenstofflösung nimmt das Cyclohexenyl-phenol sehr scharf Brom in stark verdünntem Zustande an der Doppelbindung auf, bevor eine Substitution einsetzt; man kann sich dieses Verhaltens bedienen, um bei Destillationsversuchen wie den oben beschriebenen — sie stellen natürlich nur einen kleinen Ausschnitt aus zahlreichen unter sehr variierten Bedingungen unternommenen Versuchen zur thermischen Spaltung dar — das Mengenverhältnis des Hexyl- und Hexenyl-phenols ziemlich genau zu bestimmen.

Im gut verschlossenen Gefäß ist die Cyclohexenylverbindung, wie es scheint, unbegrenzt haltbar, sehr leicht, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, wird sie aber von Säuren angegriffen. Bringt man sie mit konz. Salzsäure zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt sehr bald Dunkelfärbung ein und wenn man nach einiger Zeit die dicke, fast schwarze Masse ausäthert und den Ätherinhalt destilliert, so erhält man im Vakuum um 170° fast genau die Hälfte als Cyclohexyl-phenol, während die andere Hälfte des Ausgangsmaterials als die gleiche harzige Masse (C) zurückbleibt, wie

Digitized by Google

sie oben erwähnt worden ist. 1,1-Dioxydiphenyl-cyclohexan wird daher durch mehrstündiges Erwärmen mit Salzsäure — ganz entsprechend den Beobachtungen von Dianin (a. a. O.) an anderen Dioxydiphenyl-methanderivaten — so verändert, daß neben der Masse C und Phenol reines Cyclohexyl-phenol gebildet wird, ja man kann zu letzterem ganz einfach so kommen, daß Cyclohexanon und Phenol mit konz. Salzsäure nicht bei 38°, sondern bei 100° (etwa 10 Stunden lang) behandelt werden: es spielen sich nacheinander Kondensation, Hydrolyse und Dismutation ab.

Auf die Untersuchung der nicht krystallisierenden und nicht destillierbaren Massen C haben wir hier — und auch bei den mit anderen Ketonen und Aldehyden angestellten Versuchen — recht viel Mühe verwandt, es ist uns aber noch nicht möglich gewesen auch nur andeutungsweise zu ermitteln, welcher Körperklasse sie angehören. Es scheint sich hier nicht um einen einheitlichen Stoff, sondern um ein Gemisch von Verbindungen zu handeln; sie enthalten weniger Wasserstoff als der Bruttoformel $C_{12}H_{14}O$ des Cyclohexenyl-phenols entspricht und sind in Alkali, wenn auch ziemlich schwer löslich. Brauchbare Derivate waren bisher nicht zu erhalten.

Der Dimethyläther und das Diacetylderivat des 1,1-Dioxydiphenyl-cyclohexans sind einer Temperaturerhöhung gegenüber im Gegensatz zur Dioxyverbindung recht widerstandsfähig: der Äther destilliert unter Atmosphärendruck bei 375 bis 380° ohne jede Zersetzung, die Acetylverbindung spaltet zwar unter diesen Bedingungen in ganz kleiner Menge Essigsäure ab, findet sich aber in der Vorlage im wesentlichen unverändert wieder.

Wird das 1,1-Dioxydiphenyl-hexan im Rührautoklaven in Gegenwart von Nickel ohne Lösungsmittel bei 230—250° so lange mit Wasserstoff beladen, bis etwa 12 Atome aufgenommen sind, so stellt der Autoklaveninhalt nach dem Erkalten ein ziemlich dickes, angenehm riechendes Öl dar, das leicht in Äther geht. Alkali entzieht der ätherischen Lösung nur ganz kleine Mengen.

Beim Destillieren erhält man unter 13 mm eine niedrigst siedende Fraktion 87—100° (A) dann, nach einem unbedeutenden Zwischenlauf, eine zweite (B) von 150—158°, die in der Vorlage schnell erstarrt und zum Schluß, indem die Temperatur schnell steigt, einen kleinen Nachlauf (260—270°), der als sehr dickes Öl überdestilliert und in der Vorlage glasig erstarrt (C).

Digitized by Google

A erweist sich als *Cyclohexanol*, B, dessen Menge 80 Proc. der Theorie erreicht, geht beim nochmaligen Fraktionieren unter 15 mm im wesentlichen bei 155—156° über, erstarrt sofort beim Abkühlen zu einer schneeweißen Krystallmasse und besitzt die erwartete Zusammensetzung des *p-Cyclohexyl-cyclohexanols.*

0,0923 g Subst.: 0,2672 g CO_2, 0,1006 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O$	Ber.	C 79,12	H 12,09
	Gef.	„ 78,95	„ 12,19.

Die Verbindung, die einen an Menthol erinnernden Geruch besitzt, löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert — z. B. aus verdünntem Alkohol — in einheitlich aussehenden Blättern von recht scharfem Schmelzp. 92—93°. Sie muß trotzdem als ein nahezu äquimolekulares Gemisch der zwei möglichen Raumisomeren angesehen werden, die Schrauth und Görig[1]) vor nicht langer Zeit aus p-Cyclohexylphenol gewonnen haben und die bei 83 bzw. 105° schmelzen. Denn wenn man sie bei 100° mit Phenylisocyanat umsetzt, die feste Urethanmasse nach dem Auswaschen mit Petroläther in verdünntem warmen Holzgeist löst und langsam auskrystallisieren läßt, gelingt es, die Hälfte in schönen Nadeln vom Schmelzp. 156° zu fassen:

0,1258 g Subst.: 0,3578 g CO_2, 0,1015 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N$	Ber.	C 75,75	H 8,97
	Gef.	„ 75,78	„ 9,02.

Das Filtrat liefert nach dem Ausfällen mit Wasser in der gleichen Menge eine feste Masse, die, aus etwas verdünnterem Holzgeist umkrystallisiert, bei 100—103° schmilzt, um nach weiterer Reinigung den sich nicht mehr ändernden Schmelzpunkt 105° zu erreichen.

0,1255 g Subst.: 0,3484 g CO_2, 0,1008 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N$	Ber.	C 75,75	H 8,97
	Gef.	„ 75,71	„ 8,98.

Die *Acetylverbindung* des Cyclohexyl-cyclohexanol-Gemisches ist flüssig und siedet bei 158—160° (15 mm) ($C_{18}H_{22}O_2$ ber. C 75,00, H 10,71; gef. C 74,80, H 11,13), die Oxydation mit Chromsäure führte

[1]) B. 56, 1900 (1923).

Digitized by Google

zu dem schon von Schrauth und Görig beschriebenen *p-Cyclohexyl-cyclohexanon*, das unter 14 mm bei 145° siedete, schnell erstarrte und den scharfen Schmelzp. 31° (S. und G. 28—29°) zeigte. Für das *Semicarbazon* fanden wir einen etwas höheren Schmelzp. (216°) als Schrauth und Görig (206°).

Der Nachlauf C stellt im wesentlichen das Produkt der halbseitigen Hydrierung des 1,1-Dioxydiphenyl-hexans, das ohne dessen vorangehende thermische Spaltung entsteht, dar und dürfte auch aus zwei Raumisomeren bestehen.

0,1290 g Subst.: 0,3737 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_2$	Ber.	C 78,83	H 9,49
	Gef.	„ 78,95	„ 9,77.

Wir haben die nähere Untersuchung der Verbindung, nachdem wir den analogen Stoff in der Acetonreihe[1]) genauer auf sein Verhalten geprüft haben, einstweilen zurückgestellt und nur ermittelt, erstens, daß er beim Sieden unter Atmosphärendruck im Gegensatz zum Diphenol nicht merklich in niedriger siedende Bruchstücke zersplittert wird und zweitens, daß, wenn man das Dioxydiphenyl-hexan in einem Lösungsmittel (z B. Dekalin) hydriert, die Menge der Produkte des Zerfalls und der nachfolgenden Hydrierung abnimmt, so daß beim Hineinpressen von etwa 6 Atomen Wasserstoff die Ausbeute an C sehr vergrößert werden kann.

Kondensiert man Cyclohexanon statt mit Phenol mit *m-Kresol*, so ist die Umsetzung eine viel langsamere: nach 14-tägigem Stehen im Brutschrank beträgt sie wenig über 40 Proc.

Wenn man die dickölige rote Masse in Wasser gießt, ausäthert und destilliert, so geht unter 12 mm bis gegen 130° unverändertes Ausgangsmaterial über. Erniedrigt man dann den Druck auf 0,1 mm, so steigt die Temperatur nicht sofort auf über 200°, sondern man erhält einen kleinen Zwischenlauf A (Hauptmenge davon 160—190°), während sich der Rest (B) als dicke zu einem Glas erstarrende Masse im wesentlichen bei 245—250° verflüchtigt.

A, das bei mehrmaligem Fraktionieren eine um 175° (12 mm) siedende Hauptfraktion auszusondern gestattet, stellt ein ziemlich dickes, nicht krystallisierendes Öl von der Zusammensetzung des *Cyclohexenyl-kresols* dar,

0,1118 g Subst.: 0,3408 g CO_2, 0,0892 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O$	Ber.	C 82,93	H 8,58
	Gef.	„ 83,10	„ 8,92.

[1]) Vgl. weiter unten.

Digitized by Google

das mit Essigsäureanhydrid eine gleichfalls nichtkrystallisierende Acetylverbindung liefert. Die Frage, ob die Verbindung von vornherein in der Reaktionsmasse enthalten ist oder erst beim Destillieren des Diphenylmethanderivats B entsteht, ist — im Gegensatz z. B. zu den weiter unten beschriebenen Versuchen mit n-Butyraldehyd und m-Kresol — nicht einwandfrei zu beantworten, da B sich auch im Hochvakuum nicht ohne Spaltung destillieren läßt: man erhält stets einen aus m-Kresol und p-Cyclohexenyl-m-kresol bestehenden Vorlauf und die Folge davon ist, daß B nicht so analysenrein wie in der Hexanon-Phenol-Reihe sich hat fassen lassen. Bemerkenswerterweise geht bei A, wohl infolge der sterischen Behinderung durch die Methylgruppe, die Dismutation nicht so leicht wie beim Cyclohexenyl-phenol vor sich: nach 2-stündigem Sieden unter Rückfluß bei gewöhnlichem Druck bleibt die Hauptmenge, indem sich nur zu 10 Proc. eine undestillierbare zähe Masse bildet, unverändert und das Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° muß etwa 20 Stunden fortgesetzt werden, damit neben der zur Hälfte entstehenden glasigharzigen roten Masse die erwartete Menge des *p-Cyclohexyl-m-kresols* entsteht: dieses stellt auch ein dickes farbloses, nicht krystallisierendes Öl dar und lieferte keine zur Charakteristik geeigneten Derivate.

0,1185 g Subst.: 0,3560 g CO_2, 0,1032 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O$	Ber.	C 82,85	H 9,52
	Gef.	„ 81,94	„ 9,74.

2. Versuche mit o-Methyl-cyclohexanon.

Das o-Methylcyclohexanon haben wir lediglich, als Gegenversuch zu den zuletzt beschriebenen Beobachtungen, auf sein Verhalten gegen Phenol geprüft. Beide Stoffe setzen sich miteinander noch bedeutend träger um als Cyclohexanon und m-Kresol, denn nach 14 Tagen bei 38° beträgt die in Reaktion getretene Menge bloß 15 Proc. der Theorie.

Nach dem Abdestillieren der Ausgangsmaterialien destilliert ein kleiner Teil (etwa $^1/_5$) unter 12 mm bei 160—180° (A), dann steigt die Temperatur schnell auf über 200° und der Rest (B) verflüchtigt sich zwischen 270 und 290°.

Digitized by Google

A stellt ein gelbliches Öl dar, aus dem sich beim Erkalten in kleiner Menge ein krystallisierter Stoff absetzt, den wir nicht näher untersucht haben. Der flüssig bleibende Teil, dessen Siedepunkt sich bei nochmaligem Destillieren ziemlich scharf auf 173—175° (12 mm) einstellt, besitzt die Zusammensetzung des *Methylcyclohexenyl-phenols*[1])

0,1077 g Subst.: 0,3261 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O$	Ber.	C 82,93	H 8,58
	Gef.	„ 82,48	„ 8,86.

und dürfte nicht aus dem Diphenol (B) bei der Destillation, sondern bei der Kondensation bzw. bei der Destillation aus dem bei der Kondensation primär gebildeten Carbinol entstanden sein.

Denn im Gegensatz zu der aus Cyclohexanon und m-Kresol entstehenden Diphenylmethanverbindung läßt sich hier B ohne merkliche Zersetzung destillieren: es geht unter 12 mm im wesentlichen bei 280° als dickes Öl über, das beim Stehen — am besten bei etwa 50°[2]) — krystallin wird und nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 135—137° schmilzt.

0,1010 g Subst.: 0,2982 g CO_2, 0,0736 g H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber.	C 80,80	H 7,86
	Gef.	„ 80,53	„ 8,15.

3. Versuche mit Cyclopentanon.

Auch das Cyclopentanon setzt sich mit Phenol langsamer als das Cyclohexanon um, denn nach 6-tägiger Einwirkung von konz. Salzsäure beträgt die umgesetzte Menge bloß 35 Proc. Das diphenolische Umsetzungsprodukt gewinnt man, indem man die tiefrote Flüssigkeit in Wasser gießt und das abgeschiedene rote Öl fraktioniert: nach dem Weggang der Ausgangsmaterialien destilliert unter 12 mm bei 270° das durch eine kleine Beimengung rot gefärbte *1,1-Dioxydiphenylcyclopentan*, das schnell erstarrt, durch Umkrystallisieren aus Methanol farblos wird und bei 155—156° schmilzt.

0,1493 g Subst.: 0,4382 g CO_2, 0,0978 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber.	C 80,27	H 7,14
	Gef.	„ 80,05	„ 7,50.

Die Löslichkeitseigenschaften erinnern an die des Cyclohexankörpers. Ebenso gut krystallisiert wie dort sind der *Methyläther*, der

[1]) Wegen der Lage der Doppelbindung vgl. S. 15.

[2]) Einen ähnlich günstigen Einfluß *etwas erhöhter Temperatur* auf die Krystallisationsgeschwindigkeit haben wir auch bei mehreren anderen in dieser Arbeit beschriebenen Stoffen beobachtet.

Digitized by Google

sich mit Dimethylsulfat allerdings langsamer bildet, unter 12 mm bei 240—245° siedet und bei 115° schmilzt,

2,585 mg Subst.: 7,660 g CO_2, 1,800 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber.	C 80,80	H 7,86
	Gef.	„ 80,84	„ 7,76

und die *Acetylverbindung*, deren Schmelzpunkt bei 79° liegt.

2,750 mg Subst.: 7,470 mg CO_2, 1,625 mg H_2O.

$C_{21}H_{22}O_4$	Ber.	C 74,50	H 6,56
	Gef.	„ 74,14	„ 6,61.

Erhitzt man das Diphenol mit der dreifachen Menge konz. HCl drei Stunden im Rohr auf 100°, so entsteht ein tiefrotes Öl, das beim Destillieren im Vakuum 1. eine Fraktion um 80° (Phenol), 2. eine Fraktion um 160°, 3. in kleiner Menge um 270° unverändertes Ausgangsmaterial liefert und einen amorphen, nicht destillierbaren dunklen Rückstand hinterläßt. Fraktion 2, die mit 80 Proc. der theoretischen Ausbeute gefaßt werden kann, erstarrt leicht und vollständig, siedet recht scharf unter 12 mm bei 155°, schmilzt bei 63—65° und erweist sich als *p-Cyclopentyl-phenol*.

2,610 mg Subst.: 7,785 mg CO_2, 2,110 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O$	Ber.	C 81,42	H 8,70
	Gef.	„ 81,27	„ 9,05.

Sein *Methyläther* ist flüssig, siedet unter 12 mm bei 143° und besitzt sehr angenehmen Geruch.

2,655 mg Subst.: 8,000 mg CO_2, 2,180 mg H_2O.

$C_{12}H_{16}O$	Ber.	C 81,86	H 9,16
	Gef.	„ 82,11	„ 9,19,

und ebenso flüssig und angenehm riechend ist die *Acetylverbindung* (Siedep.$_{12}$ 150—152°).

2,870 mg Subst.: 8,010 mg CO_2, 1,995 mg H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber.	C 76,42	H 7,90
	Gef.	„ 76,14	„ 7,90.

Die Wärmespaltung des Diphenols zum gewöhnlichen Phenol und *Cyclopentenyl-phenol* konnten wir gut dadurch durchführen, daß wir eine nicht allzu große Menge des Diphenols (15 g) bei gewöhnlichem Druck überdestillierten, das bei 300—360° (Temperatur des Dampfes) Übergegangene zum Rückstand gaben, nochmals destillierten und dann im Vakuum fraktionierten: nach dem Weggang des Phenols destillierte bei

Digitized by Google

150—170° (Hauptmenge 160°) in fast 90 Proc. der erwarteten Ausbeute eine bei 120—140° schmelzende Krystallmasse, die aus Holzgeist in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 148 bis 150° herauskam und sich als reines ungesättigtes Phenol erwies.

2,700 mg Subst.: 8,160 mg CO_2, 1,785 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O$	Ber.	C 82,44	H 7,45
	Gef.	„ 82,45	„ 7,40.

Sein *Methyläther* ist fest und krystallisiert aus Äthylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 90°.

2,450 mg Subst.: 7,450 mg CO_2, 1,805 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O$	Ber.	C 82,70	H 8,10
	Gef.	„ 83,14	„ 8,31.

Ebensogut krystallisiert ist die *Acetylverbindung*, die bei 72° schmilzt.

2,610 mg Subst.: 7,355 mg CO_2, 1,715 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_2$	Ber.	C 77,10	H 6,98
	Gef.	„ 76,88	„ 7,30.

Gegen konzentrierte Salzsäure verhält sich das ungesättigte Phenol genau so wie das analoge der Cyclohexanreihe, indem es unter Dunkelfärbung zur Hälfte das gesättigte Phenol liefert. Beide Phenole lassen sich bequem im Rührautoklaven hydrieren. Man unterbricht die Reaktion, nachdem 5—6 Atome H aufgenommen sind, nimmt den Autoklaveninhalt mit Äther auf, wäscht mit Alkali unverändertes Phenol aus und erhält beim Fraktionieren neben wenig Vor- und Nachlauf das unter 12 mm im wesentlichen bei 135° siedende *4-Cyclopentyl-cyclohexanol* als dickes, wasserhelles, sehr angenehm riechendes Öl.

2,690 mg Subst.: 7,765 mg CO_2, 2,830 mg H_2O.

$C_{11}H_{20}O$	Ber.	C 78,50	H 11,99
	Gef.	„ 78,75	„ 11,75.

Die Verbindung stellt, wie zu erwarten, ein Gemisch der zwei Stereoisomeren dar, denn wenn man sie durch Abkühlen zum Erstarren bringt, wird sie zwar restlos fest, schmilzt aber unscharf (43—50°). Auch das *Phenylurethan* zeigt trotz schöner Krystallisation einen sehr gedehnten Schmelzp. (115—145°). — Die Oxydation des Alkohols mit Chromsäure in Eisessig liefert ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton, das leicht an Bisulfit geht und nach dem Freimachen unter 12 mm bei 125° siedet.

2,375 mg Subst.: 6,835 mg CO_2, 2,405 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}O$	Ber.	C 79,45	H 10,92
	Gef.	„ 79,51	„ 11,33.

$\alpha_D^{18} = 0{,}9714$ $n_D^{18} = 1{,}4860$ Mol.-Ref. ber. f. $C_{11}H_{18}O$< 48,61, gef. 49,06.

Digitized by Google

Das 4-*Cyclopentyl-cyclohexanon*, das sich mit Semicarbazid leicht zu einem bei 195—197° schmelzenden Semicarbazon vereinigt, ist charakterisiert durch einen überraschend angenehmen Geruch, der an Qualität bedeutend den Geruch des p-Cyclohexyl-hexanons übertrifft.

4. Versuche mit Aceton.

Aceton setzt sich mit Phenol unter den oben angegebenen Bedingungen besonders schnell um, denn die Ausbeute beträgt nach 60 Stunden nahezu 100 Proc. Der Siedepunkt des *Dioxydiphenyl-dimethyl-methans* liegt unter 13 mm bei 250 bis 252°. — Destilliert man die Verbindung bei gewöhnlichem Druck, so geht, während in einer Menge von knapp 20 Proc. ein dunkler Rückstand hinterbleibt, ein gelbes Öl über, von dem etwa die Hälfte im Vakuum bis etwa 110° als reines Phenol abdestilliert werden kann. Bis etwa 125° folgt dann eine kleine Fraktion, die schnell erstarrt und nach nochmaligem Überdestillieren (Siedep.$_{12}$ 112—115°) den bekannten Schmelzpunkt (61°) und die Zusammensetzung des p-Isopropylphenols zeigt:

0,1070 g Subst.: 0,3097 g CO_2, 0,0860 g H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber.	C 79,12	H 8,79
	Gef.	„ 78,94	„ 8,99.

Das, was im Destillierkolben dann zurückbleibt, stellt ein dickes, gelbes, beim Erkalten zu einem Glas erstarrendes Öl dar, das anscheinend das weiter unten beschriebene Dimere des Isopropenylphenols, vermengt mit unverändertem Ausgangsmaterial enthält. Die Herausarbeitung der beiden Verbindungen in reiner Form war uns leider nicht möglich. Es hat den Anschein, als würde das aus dem primären Zerfallsprodukt des Diphenols, dem Isopropenylphenol, gebildete Dimere durch Erhitzen für sich wenigstens zum Teil so weiter zersplittert, daß p-Isopropylphenol entsteht, denn wir konnten durch Trockenerhitzen der fertigen dimeren Verbindung eine kleine Menge eines Destillats vom Siedep. 200—250° erhalten, in der Isopropylphenol enthalten war.

Das *reine* Dimere läßt sich leicht durch Einwirkung von konz. Salzsäure (3-fache Menge) auf das Diphenylmethanderivat gewinnen. Wenn man nach 20-stündiger Einwirkung bei 100° die dunkle Masse mit Wasserdampf behandelt, so geht in der berechneten Menge (1 Mol) Phenol über. Der rückständige dunkle Kuchen siedet bis auf einen kleinen Rest unzersetzt und zwar bei der gleichen Temperatur wie die Di-

Digitized by Google

phenylmethan-verbindung (255—256° unter 14 mm), hat aber eine andere Zusammensetzung und zeigt andere Eigenschaften. Das Destillat wird bald fest und kommt aus Benzol, Eisessig oder Methanol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 181° heraus.

0,1024 g Subst.: 0,3012 g CO_2, 0,0710 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$	Ber.	C 80,60	H 7,46
	Gef.	„ 80,22	„ 7,75.

0,0946 g Subst., 15 g Eisessig, $\Delta t = 0{,}9°$. Mol.-Gew. ber. 268, gef. 266.

Gegen weitere Einwirkung von Salzsäure — selbst bei 125° — ist die Verbindung widerstandsfähig und muß, da sie zwei Hydroxylgruppen besitzt und der Dimethyläther gegen Zufuhr von mit Pt katalytisch angeregtem Wasserstoff und ebenso gegen die Wirkung von Na + Alkohol völlig widerstandsfähig ist, wohl einen Kohlenstoffvierring, wie dies in der Einleitung bereits erwähnt wurde, enthalten. Ihr Bau ist aber ein anderer als er dem Dimerisationsprodukt von p-Isopropenyl-anisol zukommt, das Béhal und Tiffeneau[1]) vor längerer Zeit neben p-Isopropenyl-anisol beim Behandeln von Anissäureäthylester mit Magnesiumjodmethyl erhalten haben: während dieses bei 58° schmilzt, schmilzt das mit Alkali und Dimethylsulfat leicht entstehende Methylderivat unseres Stoffes roh bei 90° und erhöht den Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus Holzgeist auf 115°.

0,1572 g Subst.: 0,4688 g CO_2, 0,1176 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_2$	Ber.	C 81,08	H 8,11
	Gef.	„ 81,33	„ 8,30.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Dimerisation einen verschiedenen Verlauf nimmt, je nachdem ein ungesättigtes Phenol oder sein Methyläther sie erleidet und es dürfte für die ganze noch so wenig geklärte Frage der Polymerisationsprozesse nicht ohne Interesse sein, diesen Tatsachen hier und an ähnlichen Beispielen weiter nachzugehen.

Gut krystallisiert läßt sich auch die *Diacetylverbindung* unseres Dimeren erhalten: sie kommt aus Holzgeist in schönen Blättchen vom Schmelzp. 165° heraus.

0,1076 g Subst.: 0,2971 g CO_2, 0,0673 g H_2O.

$C_{22}H_{24}O_4$	Ber.	C 75,31	H 6,99
	Gef.	„ 75,00	„ 6,82.

[1]) Bl. [4] 3, 320 (1908).

Verhältnismäßig ausführlich haben wir am Aceton-Phenol-Kondensationsprodukt die Einwirkung von durch Nickel angeregtem Wasserstoff bei höherer (über 200° liegender) Temperatur untersucht.

Wie in der Cyclohexanon-Reihe überwiegt, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet, die nach vorangehender Spaltung einsetzende Wasserstoffzufuhr, während in Gegenwart z. B. von Dekalin das Molekül weitgehend ohne eine Spaltung zu erleiden Wasserstoff aufnimmt. Die gemäßigteste Aufnahme von Wasserstoff (2 Atome) gelang uns, als wir in Gegenwart eines uns zur Verfügung stehenden wenig aktiven Ni-Katalysators das reine Diphenol schnell auf 260° erhitzten und die berechnete Menge Wasserstoff unter 50 Atmosphären Druck hineinpreßten. Der flüssige Autoklaven-Inhalt löste sich bis auf etwa 8 Proc. eines Öls, das aus Cyclohexanol und p-Isopropyl-cyclohexanol bestand, in Alkali und lieferte nach dem Freimachen mit Säure neben 15 Proc. unveränderter Ausgangsverbindung in einer Ausbeute von etwas über 70 Proc. ein von 80 bis 131° (16 mm) destillierendes Gemisch von Phenol und p-Isopropylphenol, aus dem das letztere leicht rein (Schmelzp. 61°) herausdestilliert werden konnte. — Mit einem aktiveren Katalysator gelang es uns leicht, unter den gleichen Bedingungen bis zu 12 Atomen Wasserstoff hineinzupressen, und als wir die Reaktionsmasse mit Wasserdampf behandelten, konnten wir mit etwas über 50 Proc. der Theorie ein leichtbewegliches Öl übertreiben, das unter 12 mm von 70 bis gegen 120° siedete und sich durch fraktionierte Destillation leicht in Cyclohexanol und das bereits bekannte p-Isopropyl-cyclohexanol zerlegen ließ. Die Darstellung dieses letzteren, die uns noch kürzlich[1]), als wir mit seiner Hilfe größere Mengen β-Isopropyl-adipinsäure gewannen, recht bedeutende Schwierigkeiten gemacht hatte, läßt sich so ungemein vereinfachen.

Im Rückstand vom Cyclohexanol-Isopropylcyclohexanol-Gemisch bleibt das durch Alkali trennbare Gemenge von *p-Oxyphenyl-4-oxycyclohexyl-* und *Di-4-oxy-cyclohexyl-dime-*

[1]) B. 62, 1050 (1929).

Digitized by Google

thyl-methan, die aber in besserer Ausbeute entstehen, wenn man die Hydrierung — unter sonst gleichen Bedingungen — in 33-proc. Dekalin-Lösung durchführt.[1])

Die perhydrierte Verbindung, die gegenüber dem Halbphenol immer in geringerer Menge entsteht, siedet unter 14 mm bei 230—234° und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glas. Sie dürfte wohl ein Gemisch von mehreren Raumisomeren darstellen.

0,1340 g Subst.: 0,3678 g CO_2, 0,1375 g H_2O.

$C_{15}H_{28}O_2$	Ber.	C 75,00	H 11,69
	Gef.	„ 74,86	„ 11,49.

Bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig wird das Glykol in das sich beim Erkalten fest abscheidende zugehörige *Diketon* verwandelt. Es krystallisiert aus Eisessig bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmelzp. 158—160°, löst sich leicht in Alkohol und schwer in Äther.

0,1264 g Subst.: 0,3528 g CO_2, 0,1120 g H_2O.

$C_{15}H_{24}O_2$	Ber.	C 76,27	H 10,17
	Gef.	„ 76,12	„ 9,92.

Das *Semicarbazon* bildet sich sehr schnell und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 222° ($C_{17}H_{30}O_2N_6$ ber. N 24,00, gef. N 24,03).

Genau das gleiche Aussehen wie das Glykol besitzt das halbphenolische Hydrierungsprodukt, das etwas höher (244 bis 248° unter 12 mm) siedet und gleichfalls ein Gemisch von Raumisomeren darstellen dürfte.

0,1320 g Subst.: 0,3730 g CO_2, 0,1085 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber.	C 76,92	H 9,40
	Gef.	„ 77,07	„ 9,20.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es an zwei Stellen des Moleküls acetyliert und zwar zu einer flüssigen unter 16 mm bei 234—237° siedenden Diacetylverbindung.

---

[1]) Unsere Beobachtungen hier und in den anderen Abschnitten über den Einfluß des Lösungsmittels beziehen sich nur auf eine bestimmte Sorte von Nickelkatalysator und war die, welche zur Naphtalinhydrierung benutzt wird und uns freundlicherweise von der J. D. Riedel-E. de Haen A.-G. überlassen wurde. Es ist sehr wohl denkbar, daß mit etwas anders zusammengesetzten Katalysatoren quantitativ andere Ergebnisse erzielt werden. Bei einer noch so ganz in der Phase primitiver Empirie steckenden Reaktion, wie es die katalytische Hydrierung ist, lassen sich kaum Voraussagen machen.

Digitized by Google

0,1824 g Subst.: 0,4787 g CO_2, 0,1331 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_4$	Ber.	C 71,70	H 8,18
	Gef.	„ 71,58	„ 8,17.

Mit Dimethylsulfat und Alkali dagegen erreicht man erwartungsgemäß nur eine Monomethylierung. Der Monomethyläther (mit CH_3 am Phenolsauerstoff) ist dickölig, farblos und siedet unter 1 mm bei 170—175°.

0,1437 g Subst.: 0,4997 g CO_2, 0,1232 g H_2O. — 0,4946 g Subst.: 0,4544 g AgJ.

$C_{16}H_{24}O_2$	Ber.	C 77,36	H 9,75	OCH_3 12,49
	Gef.	„ 77,76	„ 9,59	„ 12,13.

Seine Oxydation erfaßt nur den hydroaromatischen Kern und kann in mehr oder weniger weitgehender Weise durchgeführt werden.

Mit Chromsäure-Eisessig erhält man in der üblichen Weise das zugehörige methoxylierte Keton, das als geruchloses Öl unter 15 mm zwischen 205 und 210° siedet. Es wurde durch das sich leicht bildende, aus Methanol in glänzenden Nadeln krystallisierende *Semicarbazon* vom Schmelzp. 184° charakterisiert.

0,1025 g Subst.: 0,2530 g CO_2, 0,0760 g H_2O.

$C_{17}H_{25}O_2N_3$	Ber.	C 67,33	H 8,25
	Gef.	„ 67,32	„ 8,30.

Oxydiert man dagegen mit $KMnO_4$ (4 Atome O) in Gegenwart von 2 Mol. KOH in der Kälte — vollständige Entfärbung tritt erst nach langem Schütteln ein —, so gewinnt man beim Ansäuern der filtrierten Lösung die kompliziert substituierte Adipinsäure

$$CH_3O.C_6H_4.(CH_3)_2.C.CH.(CH_2.CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$$

als ein Öl, das nach der Reinigung in Soda mit Tierkohle und längerem Stehen fast restlos erstarrt. Nach gutem Abpressen auf Ton schmilzt sie bei 116° und ist analysenrein. Ausbeute 45 Proc.

0,0811 g Subst.: 0,1954 g CO_2, 0,0527 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O_5$	Ber.	C 65,30	H 7,48
	Gef.	„ 65,71	„ 7,27.

Das Voranstehende zeigt, wie mannigfaltig die Produkte sind, zu denen man von einem Kondensationsprodukt eines

Digitized by Google

Phenols und einer Carbonylverbindung auf dem Wege der mehr oder weniger ergiebigen Hydrierung gelangen kann.

Analog zum Cyclohexanon führten wir auch in der Acetonreihe neben den Versuchen mit Phenol einige wenige Versuche mit *m-Kresol* aus, um zu sehen, ob neben dem als Hauptprodukt zu erwartenden Diphenol sich bei der Kondensation das Isopropenyl-kresol bildet. Das ist in der Tat der Fall.

Die Umsetzung, die auch hier verhältnismäßig langsam verläuft (sie erreicht nach 5 Tagen nur den Betrag von etwas über 40 Proc.) liefert, wenn man das Reaktionsprodukt, ein tiefrotes Öl, in Wasser gießt, ausäthert und fraktioniert, nach dem Abdestillieren der Ausgangsmaterialien als Hauptbestandteil das unter 12 mm von 225 bis gegen 240° (Hauptmenge 230—235°) siedende Diphenol, ein dickes, zu einer glasartigen Masse erstarrendes Öl.

0,1146 g Subst.: 0,3360 g CO_2, 0,0815 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_2$	Ber.	C 79,64	H 7,85
	Gef.	„ 79,99	„ 7,95.

Aber man erhält von etwa 120—220° einen Vorlauf, der zwar noch m-Kresol und etwas Diphenol enthält, aus dem sich aber durch sorgfältiges Fraktionieren in ganz geringer Menge ein um 130° siedender Bestandteil isolieren läßt, der ungesättigter Natur ist, phenolischen Charakter besitzt und der kaum etwas anderes als Isopropenyl-Kresol sein dürfte. Leider ist die Menge so gering (aus 300 g m-Kresol nur einige Zehntel Gramm), daß eine restlose Reinigung sich nicht durchführen ließ und wir uns mit analytischen Näherungszahlen begnügen mußten. Im Gegensatz zum Diphenylmethanderivat aus Cyclohexanon und m-Kresol ist hier das Diphenol im Vakuum unzersetzt destillierbar, so daß die Bildung des ungesättigten Phenols nicht auf einen beim Destillieren eintretenden Zerfallsprozeß zurückzuführen ist.

5. Versuche mit Methyläthyl-keton.

Die Versuche mit Methyläthylketon hatten in erster Linie zum Zweck, festzustellen, ob die Verhältnisse hier eine Analogie mit den bei cyclischen Ketonen oder den beim Aceton beobachteten zeigen bzw. ob die Umsetzungen gleichmäßig beiden Richtungen folgen würden. Wie sich herausgestellt hat, schließt sich das Methyläthyl-keton restlos dem Cyclopentanon und Cyclohexanon an und das gleiche ist wohl ganz sicher bei den anderen Homologen des Acetons zu erwarten.

Die etwas komplizierte Darstellung und Reinigung des 1,1-Dioxydiphenylmethyl-äthylmethans, wie sie von Zincke und Goldemann[1]) angegeben worden ist, läßt sich sehr vereinfachen, wenn man wie in den vorhin beschriebenen Fällen mit wäßriger Salzsäure arbeitet und die Destillation unter vermindertem Druck zu Hilfe nimmt; das Diphenol siedet unter 12 mm unzersetzt bei 250—253°, die Ausbeute beträgt nach 50stündiger Kondensation 83 Proc. (bei Zincke und Goldemann 70—80 Proc. nach mehreren Wochen), steht also nur wenig hinter der beim Aceton erzielten zurück.

Destilliert man das Diphenol bei gewöhnlichem Druck, so geht, indem die Temperatur der Flüssigkeit von 300° auf 360°, die des Dampfes von 200° auf 270° steigt und indem in einer Menge von etwa 15 Proc. ein undestillierbares schwarzes Harz zurückbleibt, ein schwach gefärbtes Öl über, von dem im Vakuum 40 Proc. bei 90—120° (A), 40 Proc. bei 120—150° (B) und 20 Proc. um 250—260° (C) destillieren. Während sich C als unverändertes Ausgangsmaterial und A als Phenol erweist, stellt B, das der Hauptsache nach bei 140—144° siedet, ein Gemisch des gesättigten und ungesättigten Phenols dar. Die Fraktion erstarrt zum großen Teil beim Abkühlen, und die abgeschiedene Krystallmasse (B'), die nach scharfen Abpressen bei 70—82° schmilzt, kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin auf den scharfen Schmelzp. 86° gebracht werden. Sie erweist sich als reines *p-Isobutenyl-phenol*[2]) $CH_3CH{=}C(CH_3).C_6H_4.OH$

0,1273 g Subst.: 0,3768 g CO_2, 0,0922 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$	Ber.	C 81,08	H 8,11
	Gef.	„ 80,72	„ 8,10,

während das sie begleitende Öl ein Gemisch des Isobutenyl- und Isobutylphenols darstellt:

0,1230 g Subst.: 0,3630 g CO_2, 0,0959 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 80,00	H 9,34
	Gef.	C 80,49	„ 8,72.

Von dem weiter unten beschriebenen, bereits bekannten, *p-Isobutylphenol* unterscheidet sich die ungesättigte Verbindung durch die viel geringere Löslichkeit in Petroläther. Die *Acetylverbindung* ist flüssig, riecht anisartig und siedet unter 15 mm um 148°.

0,1868 g Subst.: 0,5204 g CO_2, 0,1234 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_2$	Ber.	C 75,75	H 7,37
	Gef.	„ 75,98	„ 7,39.

Wie in der Cyclohexanreihe kann die Isobutenylverbindung, die natürlich auch durch Natrium und Alkohol hydriert werden kann, diesen Übergang in Isobutylphenol zu 50 Proc. erleiden, wenn sie bei 100° mit konzen-

[1]) A. **362**, 206 (1908).

[2]) Wegen der Lage der Doppelbindung vgl. das auf S. 15 Gesagte

Digitized by Google

trierter Salzsäure (etwa dreifache Menge) behandelt wird. Die Reaktion ist schon nach 3 Stunden zu Ende und die dicke dunkle Masse liefert beim Destillieren, indem die Hälfte als dunkles Harz zurückbleibt, die Hälfte als ein wenig gefärbtes, unter 12 mm um 120° siedendes Öl, das schnell erstarrt und dem Schmelzp. 54° des Isobutylphenols zeigt. Isobutyl- und Isobutenylphenol liefern beim Vermischen ein bei Raumtemperatur flüssig bleibendes Öl. — Wie nach diesen Ergebnissen zu erwarten war, mußte — wiederum in Analogie zur Cyclohexanon- und im Gegensatz zur Acetonreihe — die Behandlung des Diphenols mit konz. HCl in der Wärme zum Isobutylphenol führen. Das ist auch in der Tat der Fall. Nach 20stündiger Einwirkung bei 100° erhielten wir eine dunkle dickölige Masse, die beim Fraktionieren weniger als die Hälfte als undestillierbares Harz zurückließ, während mehr als die Hälfte unter 12 mm von 80° bis gegen 140° destillierte und in Phenol und sein p-Isobutylderivat zerlegt werden konnte.

Sowohl das ungesättigte wie das gesättigte Phenol nehmen im Rührautoklaven bei über 200° leicht die zur Reduktion des aromatischen Kerns notwendige Menge Wasserstoff auf. Das flüssige Hydrierungsprodukt, ein Isomeres des Menthols, siedet nach einem kleinen Vorlauf unter 20 mm bei 128°,

0,1158 g Subst.: 0,3269 g CO_2, 0,1303 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O$	Ber.	C 76,92	H 12,82
	Gef.	„ 77,01	„ 12,59,

besitzt angenehmen Geruch und dürfte wie in den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Fällen ein Gemisch der zwei möglichen Raumisomeren darstellen: das *Phenylurethan* erhielten wir als wachsweiche, deutlich die Kennzeichen eines Gemisches aufweisende Masse.

Mit Chromsäure-Eisessig läßt sich der Alkohol leicht zu dem ihm entsprechenden Keton oxydieren. Nach der Reinigung durch die Bisulfitverbindung siedet es unter 13 mm bei 104—106° und zeigt auch einen sehr angenehmen Geruch.

0,1214 g Subst.: 0,3470 g CO_2, 0,1282 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,92	H 11,68
	Gef.	„ 77,98	„ 11,81.

Das *Semicarbazon* bildet sich leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 190° ($C_{11}H_{21}ON_3$ ber. N 19,90, gef. N 19,84).

6. Versuche mit Propion- und n-Butyraldehyd.

Während, wie bereits in der Einleitung erwähnt, bei dem aus dem Acetaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukt hervorgehenden p-Vinylphenol die Disproportionierung durch eine weitgehende Polymerisation zurückgedrängt wird, tritt vom

Digitized by Google

Propionaldehyd ab eine Analogie zu den aus Ketonen (außer dem Aceton) entstehenden Produkten zutage. Wir schließen daher in der Aldehyd-Reihe den Keton-Versuchen die Beschreibung der Propion- und Butyraldehydversuche an und bringen erst im folgenden Abschnitt eine kurze Beschreibung der Acetaldehyd-Umsetzungen.

Das nach Lunjak (a. a. O.) aus Phenol, Propionaldehyd und einigen Tropfen konz. HCl dargestellte 1,1-*Dioxydiphenyl-propan*, das unter 15 mm bei 250° siedet, liefert beim Destillieren unter Atmosphärendruck, während die Temperatur der Flüssigkeit von 350° bis gegen 390°, die des Dampfes bis gegen 260° steigt, einen harzigen dunklen Rückstand und ein schwach gelbes Destillat, das im Vakuum in Phenol (80—100°) und eine höhere Fraktion bis 135° zerlegt werden konnte. Diese erstarrt schnell, schmilzt bei 70—78°, erhöht den Schmelzpunkt nach scharfem Abpressen[1]) auf 89—91° und erweist sich dann als reines *p-Propenylphenol*, für welches Ladenburg (a. a. O.) den sehr nahe liegenden Schmelzp. 93° angegeben hat.

0,1122 g Subst.: 0,3307 g CO_2, 0,0768 g H_2O.

$C_9H_{10}O$	Ber.	C 80,35	H 7,52
	Gef.	„ 80,38	„ 7,66.

Die Verbindung geht entsprechend der Beschreibung von Ladenburg bei längerem Liegen an der Luft in eine klebrige Masse über. Erhitzt man sie etwa 1 Stunde zum Sieden und destilliert dann das rotgefärbte Öl im Vakuum, so geht unter 14 mm hauptsächlich bei 120° nur rund die Hälfte als farbloses Öl über (A), während die Hälfte als undestillierbares rotes Glas zurückbleibt.

A erweist sich erwartungsgemäß als *p-Propylphenol*.

0,1111 g Subst.: 0,3241 g CO_2, 0,0874 g H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber.	C 79,42	H 8,90
	Gef.	„ 79,56	„ 8,80

und kann neben Propenylphenol erhalten werden, wenn man das Diphenol auf 100° mit Salzsäure erhitzt, die gebildete dunkle Masse mit Äther aufnimmt und fraktioniert: in der der Phenolfraktion folgenden Fraktion (110—140°, 14 mm), die nicht vollständig erstarrt, ist neben dem gesättigten Phenol auch etwas der Dismutation entgangenes Propenylphenol enthalten.

Das bei 270° (12 mm) siedende *1,1-Dioxydiphenyl-n-butan* verhält sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck insofern abweichend von dem entsprechenden Propan-Derivat, als infolge der offenbar größeren Neigung des zuerst ent-

[1]) Wobei etwas öliges Propylphenol herausgepreßt wird.

Digitized by Google

stehenden p-Butenylphenols zur Dismutation im wesent reines p-Butylphenol gebildet wird.

Das im Destillat neben niedrig siedendem, in theoretischer gebildetem Phenol enthaltene Öl, geht in der nahezu berechneten bei 125—142° (15 mm) über und der Hauptteil davon, der si sättigt erweist, siedet bei 138—141°.

0,1886 g Subst.: 0,5520 g CO_2, 0,1552 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 80,00	H 9,34
	Gef.	„ 79,82	„ 9,21.

Es ist bemerkenswert, daß durch Verzweigun n-Butenylkette (Übergang in die Isobutenylkette), wi den Versuchen auf S. 71 hervorgeht, die Neigung zu proportionierung sich verringert.

Das *p-n-Butylphenol*, das ausgesprochen nach I riecht und in auffallend starker Weise die Haut ätzt, ist noch nicht beschrieben worden, vor längerer Zeit ha Klages[1]) über den *Methyläther* berichtet. Wir konnt mit dem von Klages angegebenen Siedepunkt als ang anisartig riechende Flüssigkeit erhalten und stellten fes ebenso angenehm anisartig auch die sich leicht bil *Acetylverbindung* riecht, die den gleichen Siedepunkt w freie Phenol besitzt.

0,1459 g Subst.: 0,4025 g CO_2, 0,1071 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber.	C 75,00	H 8,33
	Gef.	„ 75,24	„ 8,60.

Auch durch Erhitzen mit Salzsäure wird das primär zu entstehende Butenylphenol in Butylphenol verwandelt: wir über uns davon, indem wir nach 20stündiger Einwirkung von konz. 100° einen Teil der schwarzen öligen Masse mit Wasserdan handelten, das übergehende Öl ausätherten und durch Destill Phenol und dessen p-Butylderivat zerlegten.

Am Beispiel des 1,1-Dioxydiphenyl-butans wiede wir den in der Cyclohexanreihe ausgeführten Versuc die Zunahme der molekularen Festigkeit eines Diphen Diphenylmethanreihe beim Übergang eines der zwei tischen Kerne in die Hexahydrostufe.

Das in einem Phenolkern abgesättigte Di-oxyp butan konnten wir durch Hydrierung dieser Verbindu

[1]) B. 37, 3999 (1904).

Digitized by Google

etwa 220° unter Zufuhr von etwas mehr als 6 Atomen Wasserstoff verhältnismäßig glatt fassen. Der in Äther aufgenommene Autoklaveninhalt gab beim Fraktionieren unter 15 mm von 80° bis über 130° einen kleinen, aus Cyclohexanol und 4-n-Butylcyclohexanol bestehenden Vorlauf und bei 235—240° destillierte mit 70 Proc. Ausbeute ein dickes glasig erstarrendes Öl, das sich der Zusammensetzung nach als unverändertes Ausgangsmaterial erwies und beim Sieden unter gewöhnlichem Druck keine Zerfallserscheinungen zeigte: es ging im Gegensatz zum zweiwertigen Phenol unverändert zwischen 360 und 370° über.

0,1710 g Subst.: 0,4835 g CO_2 0,1534 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_2$	Ber.	C 77,43	H 9,68
	Gef.	„ 77,11	„ 10,04.

Mit Essigsäureanhydrid ließ es sich leicht in die *Diacetylverbindung* verwandeln, die ebenso dickölig war und unter 15 mm den Siedep. 230 bis 234° zeigte.

0,1436 g Subst.: 0,3795 g CO_2, 0,1109 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O_4$	Ber.	C 72,29	H 8,43
	Gef.	„ 72,08	„ 8,64.

Das 4-n-Butyl-cyclohexanol, das wir bei diesem Versuch neben dem halbseitig hydrierten Diphenol und dem Cyclohexanol nur in kleiner Menge fassen konnten, erhielten wir in größerem Umfang durch die bei 220° sehr glatt verlaufende Hydrierung. Nach der üblichen Reinigung durch Ausschütteln mit Alkali stellt es ein sehr angenehm — angenehmer als die Isobutylverbindung[1]) — riechendes dünnflüssiges Öl dar, welches unter 15 mm bei 120—122° siedet.

0,1124 g Subst.: 0,3168 g CO_2, 0,1280 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O$	Ber.	C 76,92	H 12,82
	Gef.	„ 76,87	„ 12,74.

$d_D^{20} = 0{,}9106$, $n_D^{15} = 1{,}4691$, Mol.-Ref. ber. 47,71, gef. 47,72.

Es besteht wie die anderen auf gleichem Wege erhaltenen p-alkylierten Cyclohexanole aus zwei Raumisomeren, die wir hier gut in Form der *Phenylurethane* trennen konnten. Das feste mit Phenylisocyanat sich bildende Produkt liefert beim Auskrystallisieren aus Methanol zunächst eine höher (124°) schmelzende Fraktion ($C_{17}H_{25}O_2N$ ber. C 74,18, H 9,09, gef. C 74,14 H 9,15), aus der Mutterlauge kann durch langsames Eindunsten unter Zusatz von Wasser eine zweite, viel niedriger (42°) schmelzende gewonnen werden (gef. C 74,40 H 915).

---

[1]) Vgl. S. 72.

Digitized by Google

Das mit Chromsäure aus p-n-Butylcyclohexanol zu gewinnende *p-n-Butylcyclohexanon* siedet nach der Reinigung über die Bisulfitverbindung bei 101—102° und zeichnet sich auch durch sehr angenehmen Geruch aus.

0,1458 g Subst.: 0,4165 g CO_2, 0,1540 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,92	H 11,68
	Gef.	„ 77,91	„ 11,81.

Das *Semicarbazon* krystallisiert aus Methanol in langen Nadeln vom Schmelzp. 175° ($C_{11}H_{21}ON_3$ ber. N 19,90, gef. N 19,84).

Die Umsetzung von Butyraldehyd mit m-Kresol unter dem Einfluß einiger Tropfen konz. Salzsäure verläuft — ganz entsprechend der geringen Geschwindigkeit bei der Kondensation von Aceton mit m-Kresol — träger als mit Phenol. Während sie dort nach 12 Stunden bei 40° in fast 30 Proc. eintritt[1]), beträgt beim m-Kresol die nach 7 Tagen bei 37° umgesetzte Menge nur rund 20—25 Proc. Das nach dem Eingießen der tiefroten dickölige Masse in Wasser sich abscheidende Öl liefert beim Fraktionieren im Vakuum (12 mm) einen bedeutenden aus m-Kresol bestehenden Verlauf, dann eine von 135—260° übergehende Fraktion, die durch sorgfältiges Fraktionieren erstens noch etwas Kresol abzutrennen erlaubt und aus der man schließlich einen um 150° (A) und einen um 250° (B) siedenden Teil herausarbeiten kann. A, das der Menge nach B übertrifft, stellt ein farbloses, schwach kresolartig riechendes Öl dar, entfärbt momentan Kaliumpermanganat und besitzt die Zusammensetzung des ungesättigten *n-Butenylkresols.*

0,1234 g Subst.: 0,3665 g CO_2, 0,0950 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$	Ber.	C 81,43	H 8,70
	Gef.	„ 81,01	„ 8,62.

Wir haben sie durch die Analysen des *Methyläthers,* einer farblosen Flüssigkeit vom Siedep. 130—133° (12 mm)

0,1215 g Subst.: 0,3591 g CO_2, 0,1092 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O$	Ber.	C 80,81	H 10,20
	Gef.	„ 80,62	„ 10,06

und der *Acetylverbindung,* einer gleichfalls farblosen Flüssigkeit vom Siedep. 140° (12 mm) erhärtet.

0,1203 g Subst.: 0,3366 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$	Ber.	C 76,42	H 7,90
	Gef.	„ 76,29	„ 7,94.

[1]) Sie ist von derselben Größenordnung bei der Propionaldehyd-phenolumsetzung.

Digitized by Google

B — ein zu einem Glas erstarrendes, sehr zähes Öl — erweist sich als das *Diphenol.*

0,0965 g Subst.: 0,2843 g CO_2, 0,0727 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O_2$	Ber.	C 79,94	H 8,21
	Gef.	„ 80,30	„ 8,43.

Die Gegenwart der zwei Hydroxylgruppen stellten wir durch Darstellung der *Diacetylverbindung* fest, die ein gleichfalls nicht krystallisierendes dickes Öl bildet. Siedep. 230—235° unter 11 mm.

0,1044 g Subst.: 0,2849 g CO_2, 0,0709 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_4$	Ber.	C 74,53	H 7,40
	Gef.	„ 74,43	„ 7,59.

Das 1,1-*Dioxy-di-m-tolyl-butan,* das beim Destillieren im Vakuum — im Gegensatz zum Kondensationsprodukt aus Cyclohexanon und m-Kresol[1]) — keine merklichen Zerfallserscheinungen zeigt, ist auch der Einwirkung von konz. Salzsäure gegenüber verhältnismäßig widerstandsfähig: bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° war die Veränderung sehr gering und erst bei 8stündigem Erwärmen auf 120—125° mit 3 Gew.-Tln. konz. HCl erhielten wir ein allen anderen von uns untersuchten Diphenolen entsprechendes Ergebnis: Bildung von m-Kresol in der nahezu berechneten Menge, einer nicht destillierbaren dicken roten Masse und eines unter 14 mm bei 140—145° destillierenden Öls, das um 2 H reicher als Butenylkresol war und demnach als 3-*Methyl-4-n-butyl-phenol* aufgefaßt werden muß.

2,920 mg Subst.: 8,640 mg CO_2, 2,565 mg H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber.	C 80,48	H 9,83
	Gef.	„ 80,68	„ 9,83.

Auch das Butenylkresol ist — ebenso wie das auf S. 61 beschriebene Cyclohexenylkresol — verhältnismäßig schwer disproportionierbar: es bedarf eines längeren Kochens am Rückfluß bzw. einer längeren Einwirkung von Salzsäure, um es in Butylkresol zu verwandeln.

7. Versuche mit Acetaldehyd.

Wenn man das *Dioxydiphenyl-äthan,* dessen Bildungsgeschwindigkeit aus Acetaldehyd und Phenol unter dem Einfluß einiger Tropfen Salzsäure etwa der des Propionaldehyd-Produktes entspricht und dessen Siedepunkt unter 12 mm bei 245°, unter 1 mm bei 218° liegt, für sich langsam unter Atmosphärendruck zum Sieden erhitzt, so destilliert in etwa der berechneten Menge, indem die Temperatur der Flüssig-

[1]) Vgl. S. 60.

Digitized by Google

keit von 350 auf 370°, die des Dampfes von 190 auf über 200° steigt, reines Phenol über. Der Rückstand stellt eine glasige, schwarze Masse dar. Genau die gleiche Spaltung in Phenol und ein Produkt von ähnlicher Beschaffenheit beobachtet man, wenn man das Diphenyläthanderivat mit Salzsäure im Rohr erhitzt. Die Tendenz des primär wohl in beiden Fällen gebildeten p-Vinylphenols zur weitgehenden Polymerisation muß — dafür sprechen ja auch Beobachtungen an seinem bereits bekannten Methyläther[1]) — eine außerordentlich große sein und das fest gefügte Polymere wird wohl jeder weiteren Veränderung einen sehr großen Widerstand entgegensetzen.

Bemerkenswert ist, daß auch Dioxy-diphenyl-äthan, wenn man mit der Temperatur nicht allzu hoch über 200° hinausgeht, wenig zum molekularen Zerfall neigt. Wir schließen das aus den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung, die wir bei etwa 230° teils mit, teils ohne Lösungsmittel ausgeführt haben und bei der wir immer nur in ganz geringer Menge 4-Äthylcyclohexanol, dagegen als fast alleinige Produkte das Hexahydro- bzw. Dodekahydroderivat des Diphenols isolierten.

Als wir z. B. bei einem Versuch, bei dem wir Amylalkohol (den wir wegen seines Siedepunktes wählten) als Lösungsmittel (3-fache Menge) benutzten, dem Hydriergut im Autoklaven bei 230° innerhalb von 2 Stunden die für 7 Atome berechnete Menge H_2 zuführten, erhielten wir nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bei der fraktionierten Destillation des Rückstandes aus 60 g Diphenol knapp 2 g einer unterhalb von 200° im Vakuum übergehenden Fraktion (A). Der Rest siedete bei 220—250° und ließ sich mit Alkali in 45 g des hälftig und 7 g des voll hydrierten Diphenols zerlegen. — Bei einem ohne Lösungsmittel ausgeführten Versuch, bei dem wir einer Menge von 170 g 12 Atome H in 3 Stunden zuführten, betrug die Menge von A 5 g, der Rest (160 g) stellte den reines perhydrierten Dioxykörper dar.

Das in A neben Cyclohexanol enthaltene 4-Äthylcyclohexanol siedet unter 12 mm bei etwa 95°, wir konnten aber bei der kleinen Menge die letzten Spuren Cyclohexanol nicht restlos abtrennen ($C_8H_{16}O$

[1]) Beilstein VI, 561.

Digitized by Google

ber. C 74,92 H 1259, gef. C 74,20 H 12,8). Sehr leicht waren dagegen die beiden Hydrierungsprodukte mit 2 Ringen zu fassen.

Die Hexahydroverbindung, die sich leicht in Alkali löst und daraus mit Säuren in Form eines zähen Öls in Freiheit gesetzt wird, siedet unter 12 mm um 240° und geht beim Abkühlen in ein amorphes Glas über, das vermutlich ein Gemisch von zwei diastereomeren Formen darstellt und das wir noch nicht in wohlcharakterisierten krystallinischen Zustand haben überführen können.

0,1170 g Subst.: 0,3259 g CO_2, 0,1001 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_2$	Ber.	C 76,31	H 9,16
	Gef.	„ 75,99	„ 9,57.

Beim Methylieren mit Alkali und Dimethylsulfat nimmt es erwartungsgemäß nur eine Methylgruppe auf und liefert den alkaliunlöslichen Monomethyläther als farbloses dickes Öl, das beim Destillieren im Wasserstrahlpumpen-Vakuum etwa Wasser abspaltet, unter 0,2 mm aber unzersetzt bei 175—178° destilliert.

0,1016 g Subst.: 0,2867 g CO_2, 0,0894 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_2$	Ber.	C 76,88	H 9,47
	Gef.	„ 76,96	„ 9,80.

Das Perhydroprodukt, das unter 12 mm bei 230° recht scharf destilliert und zunächst auch zu einer Glasmasse erstarrt, läßt sich viel leichter krystallisiert erhalten, denn es geht schon bei einmaligem Zerreiben mit etwas kalten Äther in ein feines Krystallpulver über.

0,1055 g Subst.: 0,2855 g CO_2, 0,1076 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_2$	Ber.	C 74,27	H 11,59
	Gef.	„ 73,85	„ 11,68.

Der Schmelzpunkt der in Alkohol leicht, in Äther schwer löslichen Verbindung liegt unscharf zwischen 140 und 146° (bei 130° beginnt schon schwaches Erweichen, bei 150° wird die Schmelze ganz klar), ein Umstand, der auf das Vorliegen eines Gemisches von Raumisomeren hinweist.

Das dem Glykol entsprechende Diketon läßt sich mit Chromsäure-Eisessig bei Anwendung eines kleinen Überschusses an Oxydationsmittel sehr leicht gewinnen. Nach der Bindung an Bisulfit und Freimachen mit Soda siedet es unter 16 mm bei 225—230° als farbloses, dickes Öl, das schnell zu einer schneeweißen bei 55—56° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

0,1016 g Subst.: 0,2814 g CO_2, 0,0930 g H_2O.

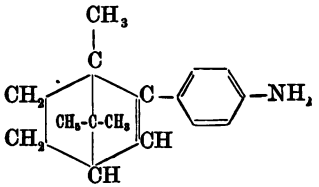
$C_{14}H_{22}O_2$	Ber.	C 75,61	H 9,98
	Gef.	„ 75,61	„ 10,25.

Das *Semicarbazon* krystalliert gut aus Holzgeist und schmilzt bei 215—217°.

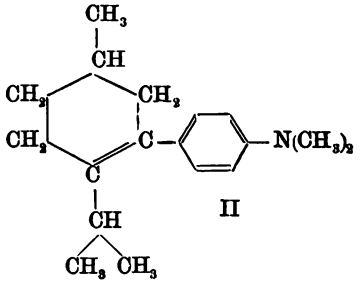
Digitized by Google

III. Synthese optisch aktiver Verbindungen der aromatischen Reihe.

Menthon und Campher mit ihren dem Carbonyl benachbarten Alkylresten setzen sich mit aromatischen Basen so träge um, daß entweder ein viele Tage langes Erwärmen im Wasserbad oder ein viele Stunden währendes Erhitzen auf 150—180° nötig ist, um eine greifbare Menge der Reaktionsprodukte, die, wie beim o-Methyl-cyclohexanon-Versuch von S. 37, durch äquimolekulare Vereinigung von Keton und Base und Wasseraustritt zustande kommen, zu fassen. In beiden Fällen wird, wie aus den zwei folgenden Versuchen hervorgeht, die ursprüngliche Asymmetrie des Moleküls zum mindesten nicht ganz aufgehoben, wenn auch vielleicht eine partielle Racemisierung nicht ausgeschlossen erscheint.



I



II

100 g Campher, 120 g Anilin und 150 ccm 20-proc. Salzsäure lieferten nach 14tägigem Erhitzen im kochenden Wasserbade eine dunkle von Campher durchsetzte Flüssigkeit, die nach gutem Ausäthern und Durchleiten von Wasserdampf alkalisch gemacht wurde. Von dem abgeschiedenen Öl ging das allermeiste beim Siedepunkt des Anilins über, dann stieg die Temperatur schnell und der kleine Rest (1,2 g) destillierte in gew. Vakuum um 200° über. Beim nochmaligen Fraktionieren ging die Verbindung, deren Zusammensetzung auf I hinweist, unter 0,8 mm bei 140° über.

0,0965 g Subst.: 0,2980 g CO_2, 0,0750 g H_2O. — 0,1018 g Subst.: 5,6 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{16}H_{20}N$	Ber.	C 85,31	H 8,51	N 6,22
	Gef.	„ 85,00	„ 8,80	„ 6,39.

Sie stellte ein zähes gelbliches Öl dar, das in Alkohol (0,2090 g Substanz in 2,2990 g) $[\alpha]_D^{\iota} = +9{,}49°$ zeigte.

43 g Menthon, 88 g Dimethylanilin und 80 ccm konz. HCl wurden 10 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Entfernen des Menthons und

Digitized by Google

des seiner Menge nach nur wenig verminderten Dimethylanilins hinterblieben wenige im Vakuum oberhalb 160° siedende Gramm, aus denen durch vorsichtiges Destillieren 2,5 g der bei 195—205° (12 mm) überdestillierenden Verbindung II gefaßt werden konnten. Sie stellt wie I ein gelbes zähes Öl dar.

0,1389 g Subst.: 6,5 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{18}H_{27}N$ Ber. N 5,44 Gef. N 5,41.

Für eine 10-proc. Lösung in Chloroform fanden wir $[\alpha]_D^{15} = +13°$.

Einen dritten mehr orientierenden Versuch führten wir mit reinem rechtsdrehenden 3-Methyl-cyclopentanon (aus aktiver β-Methyladipinsäure) und Dimethylanilin durch. Kondensiert man beide Stoffe mehrere Tage bei 100° in salzsaurer Lösung und arbeitet die basischen Produkte auf, so erhält man nach Abdestillieren des Dimethylanilins unter 13 mm in einer Ausbeute von etwa 4 Proc. (auf das Keton bezogen) bei rund 170° die ungesättigte Base und bei 250—260° in fast derselben Ausbeute das Diamin. Beide sind ungemein krystallisationsfreudig, erstarren restlos nach kurzer Zeit und lassen sich gut aus Alkohol umkrystallisieren.

3-Methylpentenyl-dimethylanilin, dessen Schmelzpunkt bei 64° liegt,

0,1170 g Subst.: 0,3571 g CO_2, 0,1017 g H_2O.

$C_{14}H_{19}N$ Ber. C 83,52 H 9,52

Gef. „ 83,26 „ 9,73

zeigte nur eine ganz schwache Drehung, *Tetramethyl-diamino-diphenyl-3-methyl-cyclopentan* dagegen, dessen Schmelzpunkt wir bei 95° fanden:

0,1117 g Subst.: 0,3344 g CO_2, 0,0950 g H_2O.

$C_{22}H_{30}N_2$ Ber. C 81,93 H 9,38

Gef. „ 81,67 „ 9,52

ergab in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{21} = +\frac{1{,}47 \times 100}{0{,}5 \times 9{,}23 \times 1{,}416} = +22{,}50°$.

Auf Grund der bei den d(+)-Methylhexanon-Derivaten gemachten Beobachtungen (vgl. weiter) kann man im Zweifel ein, ob diese Drehung noch der unveränderten Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms im Pentanring entspricht, oder ob nicht vielmehr bei der hohen Destillationstemperatur bereits eine kleine Änderung eingetreten ist.

Wenn man rechtsdrehendes 3-Methylcyclohexanon mit Phenol in der auf S. 54 beschriebenen Weise einige Tage kondensiert, die dunkelviolett gefärbte Flüssigkeit in Wasser gießt, ausäthert und fraktioniert, dann läßt sich mit über 50 Proc. Ausbeute das Diphenol als bei 235—236° unter 2 mm siedendes, zu einem gelben Glas erstarrendes Öl fassen; es löst sich in allen Lösungsmitteln außer in Petroläther leicht auf und kann durch vorsichtige Behandlung mit Äther-Petroläther

Digitized by Google

in recht gut krystallisierter Form vom Schmelzp. 153—155° gewonnen werden.

3,748 mg Subst.: 11,110 mg CO_2, 2,690 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber.	C 80,85	H 7,81
	Gef.	„ 80,87	„ 8,03.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-1{,}1 \times 100}{1 \times 0{,}8078 \times 7{,}28} = -18{,}74^0 \text{ (in Alkohol).}$$

4-stündiges Erwärmen auf 100° mit konz. HCl liefert neben Phenol und einer nicht destillierbaren schwarzen Masse das *p-Methylcyclohexyl-phenol*, welches unter 14 mm bei 170° siedet, schnell erstarrt und nach gutem Abpressen bei 60—75° schmilzt.[1])

0,1238 g Subst.: 0,3714 g CO_2, 0,1014 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O$	Ber.	C 82,10	H 9,45
	Gef.	„ 81,80	„ 9,17.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}63 \times 100}{1 \times 0{,}8847 \times 10{,}26} = -6{,}94^0 \text{ (in Benzol).}$$

Wenn man Methyl-cyclohexanon und Phenol sich bei 100° mit Salzsäure 3 Stunden lang umsetzen läßt und das Methyl-cyclohexyl-phenol, das man mit etwa 80 Proc. Ausbeute fassen kann, durch fraktionierte Destillation herausarbeitet, dann erhält man es mit fast gleichen Eigenschaften.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}44^0 \times 100}{1 \times 0{,}8830 \times 7{,}88} = -6{,}34^0 \text{ (in Benzol).}$$

Daraus folgt, daß die Destillation des *1,1-Dioxydiphenyl-3-methylcyclohexans* unter 2 mm seine ursprüngliche Drehung offenbar nur wenig beeinflußt.

Anilin und d-Methyl-cyclohexanon setzen sich, wenn man sie in salzsaurer Lösung aufeinander einwirken läßt, mit genau denselben Ausbeuten wie Anilin und inaktives Methylcyclohexanon zu *aktivem Methylcyclohexenyl-anilin* und *1,1-Diaminodiphenyl-3-methyl-cyclohexan* um. Die Siedepunkte sind die gleichen und auch die Schmelzpunkte der a. a. O. beschriebenen Derivate (salzsauren Salze, Acetylverbindungen, Hemoylverbindungen und Phenylthioharnstoffe) zeigen keine Verschiedenheiten.

Als Drehung fanden wir für das Diamin nach der Destillation unter 12 mm

[1]) Wegen der Unschärfe des Schmelzpunktes hier und bei den im folgenden beschriebenen Verbindungen vgl. das auf S. 22 Gesagte.

Digitized by Google

$$[\alpha]_D^{23} = \frac{-\ 0{,}47^0 \times 100}{1 \times 1{,}428 \times 2{,}776} = -\ 11{,}78^0 \text{ (in Chloroform)},$$

für das ungesättigte Monoamin

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{+\ 4{,}81^0 \times 100}{1 \times 0{,}978 \times 9{,}07} = +\ 54{,}21^0 \text{ (in Alkohol)},$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+\ 11{,}4^0 \times 100}{1 \times 1{,}3936 \times 14{,}34} = +\ 57{,}02^0 \text{ (in Chloroform)}$$

und möchten bemerken, daß auch das nach tagelangem Erwärmen zurückgewonnene Methylhexanon in seiner Aktivität nicht die geringste Änderung zeigte.

Da sich nun die Drehung des ungesättigten Amins nicht wahrnehmbar veränderte, als wir es 3—4 Tage in salzsaurer Lösung auf 100° oder mehrere Stunden auf 120° erwärmten, so glauben wir, daß in ihm die ursprüngliche Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms wohl noch unverändert enthalten ist. Anders liegt die Sache beim Diamin; je nach der für die Destillation angewandten Menge, also der Dauer der Destillation und dem Druck erhielten wir etwas schwankende Werte, so daß hier zweifellos bei höherer Temperatur eine kleine Veränderung am asymmetrischen C-Atom vor sich geht.

Ein besonders sorgfältig hergestelltes, nur im Vakuum von 0,1 mm destilliertes Präparat (Siedep. 240—243°) ergab:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-\ 2{,}55^0 \times 100}{1 \times 1{,}425 \times 11{,}04} = -\ 16{,}21^0 \text{ (in Chloroform)}.$$

Auch die Darstellung der ungesättigten Base aus dem Diamin durch Destillation mit einer kleinen Menge Säure bewirkt eine geringe Verminderung der Drehung, z. B. auf + 53,06° in Chloroform. — Weitgehende optische Änderung, die mitunter fast bis zur Inaktivität führt, tritt ein, wenn man die Methylcyclohexenyl-base mit Natrium und Alkohol an der Doppelbindung zu reduzieren versucht. Zum gesättigten *Methylcyclohexyl-anilin*, in welchem das optische Zentrum wohl unverändert fortbestehen dürfte, gelangt man indessen, wenn man die ungesättigte Base acetyliert und nach sorgfältiger Reinigung in Methanol-Lösung mit $Pd + H_2$ hydriert.[1]) Die Wasserstoffaufnahme geht nicht allzu schnell,

[1]) Wir überzeugten uns, daß die Acetylierung optisch ohne Einfluß ist, denn die aus der Acetylverbindung regenerierte ungesättigte Base zeigte den Drehwert des Ausgangsmaterials.

Digitized by Google

verläuft aber exakt bis zu Ende und das aus der Lösung isolierte H-reichere Acetylprodukt zeigt einen scharfen Schmelzpunkt 146°.

Er liegt 10° höher als der Schmelzpunkt des ganz analog dargestellten Acetylderivats der inaktiven gesättigten Base (vgl. S. 35), ebenso wie es bei den weiter unten erwähnten Derivaten der Fall ist, während das aus dem Acetylprodukt durch kurzes Erwärmen mit 10-proc. wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Freiheit gesetzte Amin, den gleichen Siedepunkt wie die inaktive Base zeigt (176—178° unter 18 mm).

Für seine spezifische Drehung fanden wir

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-\ 0{,}53^0 \times 100}{1 \times 0{,}995 \times 11{,}12} = -\ 4{,}78^0 \text{ (in Alkohol).}$$

Das optisch-aktive *Methylcyclohexyl-anilin*, dessen Benzoylverbindung bei 163° (nicht völlig scharf) und dessen Phenylthioharnstoff bei 120° (ebenfalls nicht ganz scharf) schmelzen, läßt sich, wenn auch mit schlechter Ausbeute, durch Diazotieren in der Kälte und Erwärmen in das aktive *Methylcyclohexylphenol* verwandeln. Wir trieben es mit Wasserdampf ab, nahmen mit Alkali auf und fällten mit Säure. Es zeigte den früher angegebenen unscharfen Schmelzpunkt über 60° und eine Drehung ($[\alpha]_D^0 = -\ 6{,}9^0$ in Benzol), die mit dem Präparat einer ganz anderen Darstellung so weitgehende Übereinstimmung zeigt, daß unsere Annahme, im Phenol sowohl wie im Amin sei das konfigurativ kaum veränderte asymmetrische C-Atom des Methylhexanons enthalten, eine starke Stütze erhält.

Analog den Derivaten des Anilins lassen sich in stark aktiver Form auch die Umsetzungsprodukte des *N-Methyl-* und *N-Dimethylanilins* erhalten: in beiden Reihen zeigen, wie beim Anilin, die Diamine eine Links-, die ungesättigten Monoamine eine — und zwar viel stärkere — Rechtsdrehung.

1 Mol. Methylanilin, 1 Mol. Methylhexanon und 1,3 Mol. 20-proc. HCl geben nach 5-tägigem Erwärmen auf 100° ein Basengemisch, von dem 25 Proc. aus unverändertem Methylanilin, 25 Proc. aus *Methylcyclohexenyl-methylanilin* und etwas über 45 Proc. aus *1,1-Dimethylaminophenyl-3-methyl-cyclohexan* bestehen.

Das ungesättigte Amin siedet nach mehrmaligem Fraktionieren unter 15 mm bei 192—195°, erstarrt, falls es ganz rein ist, zu einer farb-

Digitized by Google

losen Krystallmasse vom Schmelzp. 33° und gibt ein luftbeständiges *Chlorhydrat* vom Schmelzp. 180°, das in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich ist.

0,1319 g Subst.: 0,4026 g CO_2, 0,1143 g H_2O. — 0,2006 g Subst.: 11,9 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{14}H_{19}N$	Ber.	C 83,53	H 9,52	N 6,97
	Gef.	„ 83,27	„ 9,70	„ 6,75.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 6{,}3^0 \times 100}{1 \times 1{,}565 \times 8{,}455} = + 47{,}63^0 \text{ (in Chloroform)}.$$

Das Diamin destilliert unter 1,5 mm der Hauptsache nach bei 260—265° und erstarrt nach dem Erkalten zu einer Glasmasse. Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 185°, der *Bisphenylthioharnstoff*, der sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther löst, bei 105°.

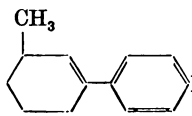
0,1152 g Subst.: 0,3442 g CO_2, 0,0945 g H_2O. — 0,1207 g Subst.: 9,5 ccm N (27°, 758 mm).

$C_{21}H_{28}N_2$	Ber.	C 81,76	H 9,15	N 9,09
	Gef.	„ 81,51	„ 9,18	„ 8,93.

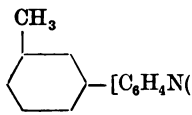
$$[\alpha]_D^{23} = \frac{- 1{,}23^0 \times 100}{1 \times 1{,}423 \times 5{,}665} = - 15{,}26^0 \text{ (in Chloroform)}.$$

Die mit Dimethylanilin entstehenden zwei Basen zeigten bis auf den 10° höher (bei 48°) liegenden Schmelzpunkt der ungesättigten Base die Siedepunkte bzw. Schmelzpunkte der früher[1]) beschriebenen inaktiven Produkte. Auch bei den Salzen und Jodmethylaten traten keine merklichen Verschiedenheiten zutage.

Die Drehwerte in Chloroform betrugen:



$$[\alpha]_D^{23} = \frac{+ 4{,}77^0 \times 100}{1 \times 1{,}401 \times 7{,}294} = + 46{,}69^0$$



$$[\alpha] = \frac{- 2{,}16^0 \times 100}{1 \times 1{,}404 \times 7{,}346} = - 20{,}94^0$$

Diazotiert man Methylcyclohexyl-anilin in salzsaurer Lösung, trägt die Lösung in kleinen Portionen in die Lösung von $2^1/_2$ Teilen NaOH unter Eiskühlung ein und setzt eine alkalische Lösung von 3 Teilen Zinnsalz zu, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die beim Erwärmen an der Oberfläche eine Schicht von Kohlenwasserstoff-Geruch abscheidet. Man

[1]) Vgl. S. 35.

Digitized by Google

treibt ihn mit Wasserdampf ab, trocknet und destilliert, wobei er unter 14 mm konstant bei 123—124° übergeht.

0,1355 g Subst.: 0,4551 g CO_2, 0,1287 g H_2O.

$C_{13}H_{18}$	Ber.	C 89,65	H 10,35
	Gef.	„ 89,52	„ 10,55.

An physikalischen Konstanten fanden wir für das 3-*Methylcyclohexylbenzol* ein klein wenig abweichend von Kursanoff[1])

$d_4^{23} = 0{,}9304$, $n_D^{26} = 1{,}5176$, Mol.-Ref. $C_{13}H_{18}F_3$, ber. 56,44, gef. 56,64.

Viel größer ist der Unterschied in der optischen Aktivität, denn diese beträgt bei unserem Präparat: $[\alpha]_D^{20} = -5{,}26°$, also das fünffache des Kursanoffschen Wertes (— 1,06°).

Diazotiert man Methylcyclohexyl-anilin in bromwasserstoffsaurer Lösung und behandelt die Diazoniumlösung in der üblichen Weise[2]) mit CuBr, so erhält man ein dunkles Öl, das nach dem Aufnehmen mit Äther und mehrfach wiederholtem Durchschütteln mit Alkali unter 14 mm nach einem ganz geringen Vorlauf und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, bei 165—167° wasserhell siedet und sich analysenrein erweist. Die Ausbeute an *p-Methylcyclohexyl-brombenzol* beträgt 60 Proc.

0,1580 g Subst.: 0,1170 AgBr.

$C_{13}H_{17}Br$	Ber.	Br 31,75	Gef. Br 31,51.

$d_4^{18} = 1{,}2100$ $[\alpha_D^{18}] = -2{,}23°$ (ohne Lösungsmittel).

Die übliche Behandlung des diazotierten Methylcyclohexyl-anilins mit Kupfercyanür führt zu einem dunklen Öl, das nach gutem Durchschütteln mit Alkali nach einem kleinen Vorlauf unter 14 mm bei 166 bis 168° als wasserhelle Flüssigkeit detilliert.

0,1337 g Subst.: 8,4 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_{17}N$	Ber.	N 7,07	Gef. N 7,26.

Für die Drehung des *Nitrils* der *p-Methylcyclohexyl-benzoesäure*, dessen Dichte (d_4^{13}) = 1,0058 ist, fanden wir

$$[\alpha]_D^{23} = -1{,}62°.$$

Gießt man die aus Methylcyclohexyl-anilin bereitete salzsaure Diazoniumlösung in eiskalte salzsaure Stannochloridlösung, so scheidet sich sofort die Zinndoppelverbindung des Hydrazins fest ab. Man saugt sie scharf ab, überschichtet mit

[1]) Vgl. S. 23.

[2]) Vgl. z. B. B. **37**, 994 (1907).

Digitized by Google

Äther und zerlegt unter guter Kühlung mit Alkali. Die mit Pottasche getrocknete ätherische Lösung wird bei niedriger Temperatur vom Äther befreit und hinterläßt ein bräunliches Öl, das in der Regel in Eis sehr bald erstarrt und nach dem Zerreiben mit Petroläther rein weiß und analysenrein wird. Die Ausbeute beträgt nahezu 50 Proc., der Schmelzpunkt liegt bei 84—85°.

0,0984 g Subst.: 0,2755 g CO_2, 0,0872 g H_2O. — 0,1032 g Subst.: 12,3 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{13}H_{20}N_2$	Ber.	C 76,41	H 9,87	N 13,72
	Gef.	„ 76,38	„ 9,92	„ 13,79.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}25^0 \times 100}{1 \times 0{,}9775 \times 5{,}11} = -4{,}99^0 \text{ (in Alkohol).}$$

Das *p-3-Methylcyclohexyl-phenylhydrazin* ist verhältnismäßig wenig haltbar; an der Luft dunkelt es schnell und ist nach einigen Tagen vollständig zersetzt.

Das *Chlorhydrat* ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 210° (ber. Cl 14,73, gef. Cl 14,79). Das mit Phenylisocyanat in der Kälte entstehende *Semicarbazid-derivat* ist fest und sowohl in Äther und Petroläther als auch in kaltem Alkohol fast unlöslich. Schmelzp. 217—218°.

0,0849 g Subst.: 0,2305 g CO_2, 0,0599 g H_2O.

$C_{20}H_{25}ON_3$	Ber.	C 74,26	H 7,79
	Gef.	„ 74,06	„ 7,89.

Leichter löslich in Alkohol ist die sich auch in der Kälte mit Phenylsenföl schnell bildende *Thiosemicarbazid-verbindung*, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 175° schmilzt.

0,0823 g Subst.: 0,0568 $BaSO_4$.

$C_{20}H_{25}N_3S$	Ber.	S 9,45	Gef.	S 9,48.

Läßt man ein molekulares Gemisch von aktivem Methylcyclohexylbenzol und Acetylchlorid langsam zu eisgekühltem, mit der vierfachen Menge CS_2 überschichtetem Aluminiumchlorid tropfen, erhöht die Temperatur des Gemisches langsam auf 50° und läßt noch etwa 1 Stunde (bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung) auf schwach siedendem Wasserbade stehen, so erhält man nach dem Eingießen in Eiswasser, Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs und Ausäthern das *p-Methylcyclohexyl-acetophenon*, das ohne nennenswerten Vor- und Nachlauf unter 14 mm in einer 85 Proc. der Theorie betragenden Ausbeute bei 182—185° als wasserhelle Flüssigkeit destilliert.

0,1058 g Subst.: 0,3240 g CO_2, 0,0906 g H_2O.

$C_{15}H_{20}O$	Ber.	C 83,33	H 9,26	
	Gef.	„ 83,52	„ 9,58.	

Digitized by Google

Die Dichte (d_4^{21}) ist gleich 0,9986. Für die Drehung fanden wir — je nach der verarbeiteten Menge und Dauer der Reaktion — ein wenig schwankende Werte. Im Durchschnitt betrug $[\alpha]_D^{21} - 3^0$.

Das *Semicarbazon* des neuen Ketons ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 211°.

2,665 mg Subst.: 7,580 mg CO_2, 2,240 mg H_2O.

$C_{16}H_{23}ON_3$	Ber.	C 77,92	H 9,10
	Gef.	„ 77,60	„ 9,40.

Das *Oxim* scheidet sich in alkoholisch-wäßriger Lösung zuerst ölig aus, wird aber beim Reiben schnell fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 96—98°.

Unsere Hoffnung, vom optisch-aktiven *1,1-Dimethyl-amidodiphenyl-3-methyl-cyclohexan*[1]) zu einem besonders leicht faßbaren und auch beständigen optisch-aktiven Dihydrazin zu gelangen, ging leider nicht in Erfüllung. Bessere Resultate lieferte uns das *aktive Methylcyclohexenyl-methyl-anilin*, allerdings nur in seiner ganz reinen Form (Schmelzp. 33°).

Wenn man es mit eisgekühlter Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt, dieses, das in Wasser schwer löslich ist, durch Zusatz von Eisessig in Lösung bringt und Natriumnitrit tropfenweise unter Umschütteln umsetzt, so bekommt man eine feste, gelbliche Abscheidung der N-Nitrosoverbindung, die aus 90-proc. Alkohol gut umkrystallisiert werden kann — sie kommt in Form eines feinkrystallinen gelben Pulvers heraus — bei 50° schmilzt und rein ist.

0,1033 g Subst.: 11,1 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O$	Ber.	N 12,17	Gef. N 12,38.

Die Substanz ist auffallend lichtempfindlich; schon in diffusem Licht färbt sie sich schnell rot, ist aber im Dunklen haltbar.

Zur *Reduktion zum Hydrazin* $CH_3.C_6H_3.C_6H_4N(CH_3).NH_2$ übergossen wir 10 g Nitrosoverbindung mit 80 ccm Alkohol und einem Gemisch von 80 ccm Wasser und 160 ccm Eisessig — dabei trat fast vollständige Lösung ein — und setzten dann während $1^1/_2$ Stunden portionsweise unter kräftigem Rühren 30 g Zinkstaub zu. Dann wurde ohne zu erwärmen (sonst bildet sich recht viel sekundäre Base) kalt abgesaugt, mit 20-proc. Essigsäure ausgewaschen, das Filtrat unter Eiskühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das im Äther enthaltene gelbe Öl lieferte unter 1 mm Druck bis 162° einen kleinen Vorlauf und dann bis 179° eine Hauptfraktion (6 g), die durch nochmaliges Destillieren in einen kleineren Teil bis 174° und einen größeren 174—176° (4 g) zerlegt werden konnte. Während der erstere sekundäre Base enthält und flüssig bleibt, ist der letztere frei davon und erstarrt beim Abkühlen leicht zu einer schneeweißen, einige Tage gut haltbaren Krystallmasse

[1]) Vgl. S. 84.

Digitized by Google

des reinen Hydrazins. Es schmilzt bei fast derselben Temperatur wie die sekundäre Base (34°), verflüssigt sich aber sofort beim Vermischen mit ihr.

0,1034 g Subst.: 0,2937 g CO_2, 0,0859 g H_2O.

$C_{14}H_{20}N_2$	Ber.	C 77,70	H 9,34
	Gef.	„ 77,49	„ 9,29.

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+\ 3{,}07^0 \times 100}{1 \times 0{,}8127 \times 9{,}654} = +\ 39{,}12^0 \text{ (in Alkohol).}$$

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser ziemlich leicht löslich, mit Essigsäureanhydrid entsteht eine ölige *Acetylverbindung*, mit Phenylsenföl bei kurzem Erwärmen Vereinigung zum festen *Thiosemicarbazidderivat*, das nach dem Zerreiben mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Sprit bei 181° schmilzt ($C_{21}H_{25}N_3S$ ber. N 9,13, gef. N 9,40).

Am Beispiel des Benzaldehyds und Formaldehyds stellten wir fest, daß die Kondensation mit Aldehyden glatt verläuft. Formaldehyd liefert fast momentan mit der essigsauren Lösung des Hydrazins einen festen farblosen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 121° schmilzt (ber. N 12,27; gef. N 12,19), Benzaldehyd kondensierten wir durch schwaches Erwärmen der Komponenten, Abkühlen und Zerreiben mit Petroläther, wobei das Hydrazon in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 108° zurückblieb (ber. N 9,20; gef. N 9,45).

Wie weit es möglich sein wird, dieses aktive Hydrazin oder andere nach gleichem Prinzip aufzubauende Vertreter der Hydrazinreihe der immer noch nicht in bequemer Weise gelösten Frage der Spaltung inaktiver Ketone und Aldehyde in die Rechts- und Linkskomponenten dienstbar zu machen, müssen weitere Versuche zeigen. Auch viele andere Fragen, außer der in der Einleitung bereits erwähnten, auf dem Gebiet der optisch-aktiven synthetischen Arzneimittel liegenden Aufgabe, bieten sich im Bereich der nunmehr ohne größere Schwierigkeiten zugänglichen optisch-aktiven aromatischen Amine, Bromide, Phenole usw., und *eine* solche Frage ist bereits mit Hilfe unseres aktiven Methylcyclohexyl-phenols auf C. Neubergs Veranlassung von F. Weinmann in Angriff genommen worden[1]): sie bezieht sich auf die stereochemische Spezifität der Sulfatase esterschwefelsauren Salzen aromatischer Oxyverbindungen gegenüber.

[1]) Biochem. Z. 205, 214 (1928).

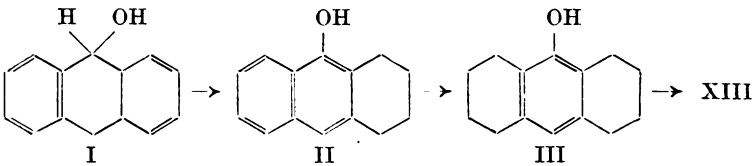
Digitized by Google

Katalytische Hydrierungen unter Druck in Gegenwart von Nickelsalzen XIII: α- und β-Oxy- und Aminoderivate des Anthracens;

von *Julius v. Braun* und *Otto Bayer*.

(Eingelaufen am 27. April 1929).

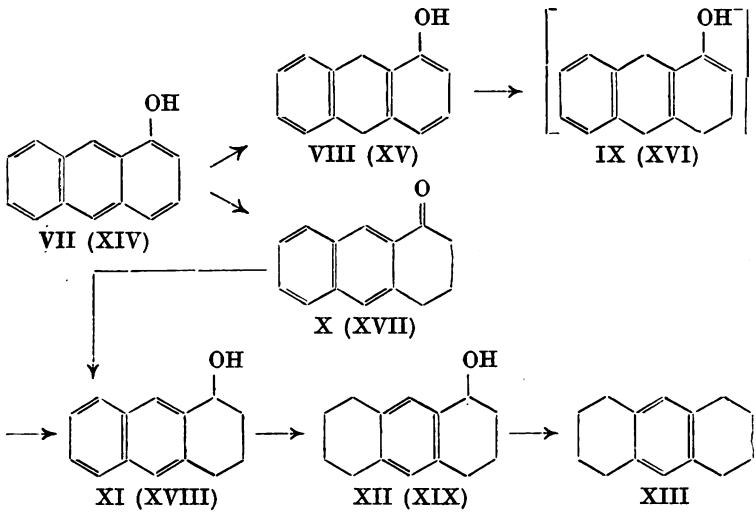
Wie wir vor nicht langer Zeit zeigen konnten[1]), verläuft die katalytische Zufuhr von Wasserstoff zu Anthranol unter Druck und bei Gegenwart von Nickelsalzen so, daß in den zwei letzten Etappen Octahydro-anthranol (III) und schließlich Octahydro-anthracen (XIII) gebildet werden; die erste Reaktionsstufe ist nicht einheitlich: einerseits entsteht unter Wasserstoffaufnahme im mittleren Kern meso-Dihydroanthranol (I), das teils H_2O abspaltet und Anthracen bzw. weiter dessen Hydrierungsprodukte liefert, teils unter nochmaliger Aufnahme von 2H und Bindungsverschiebung ganz so, wie es Schroeter für meso-Dihydro-anthracen gezeigt hat[2]), in Tetrahydro-anthranol (II) übergeht; andererseits wird aber dieses letztere Hydrierungsprodukt zweifellos auch direkt, ohne daß vorübergehend der Mesokern in Mitleidenschaft gezogen wird, gebildet und es scheint sogar, als sei diese Reaktion die prädominierende.



Als wir im Anschluß an diese Beobachtungen dazu übergingen, das Verhalten der einfach und mehrfach hydroxylierten Anthrachinone bzw. der aus ihnen primär durch H-Aufnahme entstehenden Oxyanthranole bei der katalytischen Hydrierung zu prüfen, stießen wir auf so merkwürdige Verhältnisse, daß es uns zweckmäßig erschien, erst einmal durch Weglassen des

[1]) B. 58, 2627 (1925). [2]) B. 57, 2003 (1924).

Hydroxyls im Mesokern einfachere Verhältnisse zu schaffen; so wurden wir zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen über das α- und β-Anthranol geführt. — Analog zu den beim Anthranol ermittelten Umformungen konnte man hier von vornherein mit molekularen Veränderungen rechnen, die durch die Formeln VII—XIX zum Ausdruck gebracht werden[1]) und



deren Durchführung eine reiche präparative Ausbeute versprach: insbesondere die Isolierung der dem α- und β-Tetralon entsprechenden Ketone X und XVII schien in präparativer Beziehung nach manchen Richtungen von Interesse, wie denn andererseits ihr Auftreten in mehr oder großem Umfang einen Aufschluß über den Weg zu geben versprach, auf welchem der Wasserstoff primär in die Moleküle VII und XIV hineingelangt; denn es war klar, daß beide Ketone bei gemäßigter Wasserstoffzufuhr sich in um so größerem Umfang würden fassen lassen, je mehr der primäre H_2-Zutritt den seitlichen hydroxylhaltigen und nicht den Mesokern treffen würde, ja daß sie bei ausschließlicher Bevorzugung des letzteren wohl ganz fehlen würden; denn der von IX und XVI verlaufende

[1]) Mit den eingeklammerten Ziffern wird die zum α-Anthrol völlig analoge Reihe des β-Anthrols bezeichnet.

Digitized by Google

Weg führt ja direkt zu den Alkoholen XI und XVIII und nicht zu den Carbonylverbindungen.

Zwecks Klärung der Verhältnisse untersuchten wir, wie früher beim Anthranol, das Verhalten sowohl der beiden Oxyanthracene als auch deren Mesodihydro-verbindungen VIII und XV, für die wir bei dieser Gelegenheit bequemere Darstellungsmethoden, als man sie bisher kannte, ausarbeiten konnten. — In der β-Reihe zeigte sich, daß die Aufnahme von 2H durch XV in sehr glatter Weise den tetrahydrierten Alkohol XVIII liefert, dessen weitere Hydrierung dann zu dem octahydrierten Alkohol XIX und octahydrierten Kohlenwasserstoff XIII führt, dem auch etwas — aus XVIII entstandenes — Tetrahydro-anthracen beigemengt ist. Wird andererseits das β-Anthrol mit wenig mehr als 2H beladen, so entsteht als Hauptprodukt die Mesodihydro-verbindung XV neben kleinen Mengen von XVIII und einer Spur des Ketons XVII; da nun XV sich in der Wärme nicht zu XVII umlagern läßt und XVIII seiner Oxydation bzw. Dehydrierung zum Keton XV denselben merkwürdigen Widerstand wie das ac-β-Tetralol entgegensetzt[1]), so kann man mit ziemlicher Gewißheit annehmen, daß XVII tatsächlich direkt aus XIV gebildet wird. In Anbetracht seiner ungemein geringen Menge kann man aber weiter schließen, daß der Wasserstoff nur zum allerkleinsten Teil direkt den hydroxylierten Seitenkern, ganz vorwiegend dagegen den Mesokern angreift, so daß die sonst die Hydrierung erleichternde Gegenwart eines Phenolhydroxyls gegenüber dem Bestreben des Mesokerns, Wasserstoff aufzunehmen, nicht in die Erscheinung tritt. Es ist sehr merkwürdig, daß beim Anthranol (vgl. oben) die Verhältnisse sich quantitativ anders gestalten, was vielleicht durch das Vorliegen der Anthronform bedingt ist.

Nicht ganz so durchsichtig wie in der β-Reihe fielen unsere Versuche in der α-Reihe aus. Wenn man der Dihydro-

[1]) Das β-Tetralon kann aus ac-β-Tetralol direkt nicht dargestellt werden und man muß zu seiner Gewinnung umständlichere Methoden anwenden; vgl. Bamberger u. Lodter, A. 288, 71 (1895); Straus u. Rohrbacher, B. 54, 40 (1921); v. Braun, Braunsdorf u. Kirschbaum, B. 55, 3648 (1922).

verbindung VIII wenig mehr als zwei Atome Wasserstoff zuführt, so erhält man als Hauptprodukt (neben Tetrahydroanthracen) nicht den reinen Alkohol XI, sondern im Gemisch mit dem Keton X. Wir hielten es anfangs für möglich, daß VIII eine Umlagerung in X erleiden kann, fanden aber schließlich für das Auftreten dieses Stoffes eine einfachere, allerdings sehr unerwartete Erklärung: XI entpuppte sich als eine äußerst unbeständige, leicht Wasserstoff abgebende Verbindung, die sich schon beim Aufbewahren in das Keton verwandelt; Ketonbildung erfolgt auch leicht beim Schütteln mit Semicarbazid, wobei der Überschuß des letzteren wahrscheinlich ebenso vom Wasserstoff gespalten wird, wie Phenylhydrazin bei der Bildung von Osazonen. — Daß unter diesen Umständen die Hydrierung des α-Anthrols[1]) mit 2 Atomen Wasserstoff auf alle Fälle α-Tetrahydro-anthracenketon liefern würde — einerlei ob der Weg über VIII eingeschlagen wird oder nicht —, war mit Sicherheit zu erwarten und ließ sich auch experimentell feststellen. In dem Reduktionsgut fand sich aber, und zwar in einer dem Keton gleichen Menge, auch das mesohydrierte Phenol VIII, so daß ebenso wie in der β-Reihe zum mindesten ein sehr erheblicher Teil von VII in der Richtung nach VIII verändert wird; ob daneben noch ein kleiner Teil direkt zu X hydriert wird, ist in Anbetracht der geschilderten Verhältnisse mit voller Sicherheit nicht zu entscheiden, wenn es auch auf Grund der Analogie mit XIV wahrscheinlich ist. Sehr bemerkenswert ist übrigens, daß ein Teil des α-Anthrols, bevor es Wasserstoff aufnimmt, unter dem Einfluß des hohen Druckes und der hohen Temperatur sich in ein hochmolekulares Produkt verwandelt, das einer Hydrierung unzugänglich ist. Dasselbe, den bisherigen Bearbeitern des α-Anthrols offenbar entgangene Produkt, dessen nähere Untersuchung wir noch nicht durchgeführt haben, bildet sich nicht nur, wenn man α-Anthrol in einer indifferenten Gasatmosphäre unter Druck erhitzt, sondern auch schon in kleiner Menge beim Destillieren des α-Anthrols. Bemerkens-

[1]) Über die in ganz kurzer Form bereits berichtet worden ist [vgl. A. 451, 1 (1926)].

Digitized by Google

wert ist weiter, daß sich im Reduktionsgut in der Regel auch in kleiner Menge Anthracen nachweisen läßt: es verdankt seine Entstehung einer sehr merkwürdigen in der Wärme stattfindenden Veränderung des α-Tetrahydro-anthracenketons, welche summarisch als Verlust von einem Mol. Wasser erscheint und deren Einzelphasen sich bis jetzt nicht haben feststellen lassen.

Nicht ganz so einfach wie in der β-Reihe gestaltet sich infolge der geschilderten Umstände die Weiterhydrierung von X bzw. die Zufuhr einer 2 Atome übersteigenden Menge Wasserstoff zu VIII: der dem so leicht faßbaren Alkohol XVIII entsprechende Alkohol XI ist kaum zu isolieren; statt seiner erscheinen auf der einen Seite das Tetrahydro-anthracen, auf der anderen Seite das dem Alkohol XII entsprechende Octohydro-α-keton, das übrigens auch in kleiner Menge bei der Dihydrierung von VIII (vgl. oben) auftritt. Die offenbar geringe Beständigkeit von XI hat zur Folge, daß es — vielleicht über XXXI[1]) — in Tetrahydro-anthracen[2]) übergeht und daß auf der anderen Seite der in X vorhandene aromatische Seitenkern leichter als die offenbar sehr fest zusammengefügte Carbonylgruppe Wasserstoff aufnimmt. Als Endglied der Hydrierungsreihe erscheint endlich, ohne daß es uns möglich war, den Octahydroalkohol XII in greifbarer Menge zu fassen, Octahydro-anthracen, das auch in der β-Reihe den Schlußstein bildet.

Vergegenwärtigt man sich noch einmal die Verschiedenheiten der α- und β-Reihe, so sieht man, daß sie in dem Verhalten der Ketone X und XVII und der ihnen entsprechenden Alkohole XI und XVIII begründet sind: in der Beständigkeit und großen Bildungstendenz des Alkohols XVIII in der β-Reihe und der ebenso großen Beständigkeit und Bildungstendenz des Ketons X in der α-Reihe. Während das etwas abnorme Verhalten von XVII eine Analogie in der Tetralinreihe beim ac-β-Tetralon zeigt, fehlt noch eine Analogie für das Verhalten von XI: wir überzeugten uns, daß das bereits

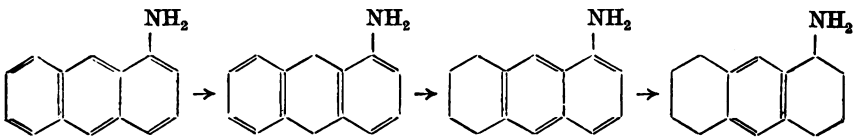
[1]) Vgl. weiter unten.

[2]) Das zum Teil natürlich auch über das Anthracen (vgl. oben) entstehen dürfte.

Digitized by Google

gut bekannte ac-α-Tetralol ein völlig beständiger Stoff ist, der auch nicht andeutungsweise die für XI so charakteristische Tendenz zur Wasserstoffabgabe zeigt.

Bei all dieser Verschiedenheit besitzen die α- und β-Reihe doch ein gemeinsames Merkmal: das ist die Tendenz des Wasserstoffs, unter allen Umständen den hydroxylierten aromatischen Seitenkern vor dem hydroxylfreien anzugreifen, eine Erscheinung, die ganz mit der leichteren Hydrierbarkeit des Phenols im Vergleich zum Benzol im Einklang steht. Zwischen Benzol und Anilin besteht ein solches Verhältnis bekanntlich nicht, ja man hat umgekehrt immer den Eindruck, als würde in Gegenwart von Nickel das Benzol vom Wasserstoff leichter als das Anilin angegriffen. Wenn das aber der Fall ist, so mußte die Hydrierung des α- und β-Anthramins (XX und XXIV) voraussichtlich im wesentlichen im Sinne der Formeln XXI—XXIII und XXV—XXVII verlaufen[1])



XX (XXIV) XXI (XXV) XXII (XXVI) XXIII (XXVII)

und es war dann die Möglichkeit gegeben, von den aromatischen Basen XXII und XXVI aus zu den entsprechenden Phenolen, den mit XI und XVIII isomeren, auf direktem Wege nicht faßbaren ar-Oxytetrahydro-anthracenen zu gelangen. — Unsere Erwartung ging, was die Hydrierung betrifft, ganz in Erfüllung. Wir begannen mit der Ausarbeitung bequemer Darstellungsmethoden für unser Ausgangsmaterial, das wir in erheblicher Menge benötigten und für das wir einen ausgezeichneten Ausgangspunkt im α- und β-Amidoanthrachinon fanden: letzteres gibt in einfachster Weise mit Zinkstaub und Ammoniak bzw. Alkali das bis jetzt nur in umständlicher Weise aus β-Anthrol mit Chlorzink-Ammoniak bzw. Acetamid dargestellte β-Anthramin, während dieselbe bei α-Amidoanthrachinon etwas energischer durchgeführte Reduktion glatt bis

[1]) Die eingeklammerten Ziffern gelten auch hier für die β-Reihe.

Digitized by Google

zum Meso-dihydro-α-anthramin führt, das sich aber leicht zum α-Anthramin dehydrieren läßt.

Werden α- und β-Anthramin mit einer etwa 8 Atomen entsprechenden Menge Wasserstoff beladen, so entstehen im wesentlichen die Basen XXIII und XXVII von aliphatischem Charakter; sie sind begleitet von kleinen Mengen der H-ärmeren Amine XXII und XXVI, die sich infolge ihres aromatischen Charakters leicht abtrennen lassen und von Octahydroanthracen, das in der α-Reihe reichlicher als in der β-Reihe entsteht und seine Bildung offenbar der reduktiven Abspaltung von Ammoniak verdankt: daß diese Abspaltung bei XXIII leichter als bei XXVII eintritt, steht mit der geringeren Haftfestigkeit des Stickstoffs am zum aromatischen Kern α- als am β-ständigen Kohlenstoffatom in bestem Einklang.

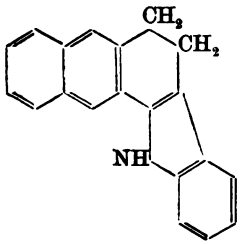
Die Basen XXII und XXVI entstehen neben kleinen Mengen der octahydrierten Basen als Hauptprodukt, wenn man den Anthraminen vier Atome Wasserstoff zuführt. Sie bilden sich zweifellos so gut wie ausschließlich — analog den Verhältnissen in der Oxyreihe — über die Mesodihydroverbindungen XXI und XXV und nicht durch direkte Tetrahydrierung der aromatischen Seitenkerne: denn wenn man nur zwei Atome H zuführt, so erhält man nicht ein Gemisch von Ausgangsstoff und Tetrahydrobase, sondern neben Spuren der letzteren im wesentlichen das Mesodihydroprodukt. Zu bemerken wäre noch, daß in der β-Reihe bei der Tetrahydrierung kleine Mengen von XVIII und in der α-Reihe von X gebildet werden: ihre Entstehung ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß das aus Nickeloxyd gebildete Wasser unter den Reaktionsbedingungen die Anthramine zum Teil in Ammoniak und Anthrole spaltet, die dann die vorhin beschriebene Reduktion erleiden.

Die große Anzahl der nunmehr leicht zugänglichen Oxy-, Amino- und Keto-Derivate des mehr oder weniger stark reduzierten Anthracenmoleküls stellt ein vielseitiges und zu mannigfachen weiteren Beobachtungen und Umformungen einladendes Material dar. Auf einige damit bis jetzt ausgeführte Versuche sei zum Schluß hingewiesen:

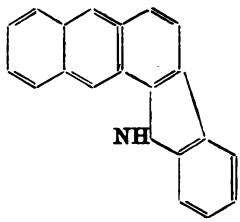
1. Die Diazotierung von XXII und XXVI und ebenso

die weitere Kupplung läßt sich gut durchführen, dagegen war es uns noch nicht möglich, in einigermaßen glatter Weise die NH_2-Gruppen durch phenolische OH-Gruppen zu ersetzen.

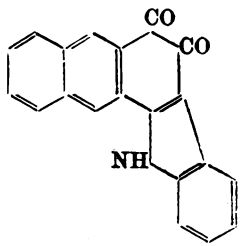
2. Das α-Tetrahydro-anthracenketon X zeigt, soweit die —CO—CH_2-Gruppierung in Betracht kommt, alle Eigenschaften eines hydroaromatischen Ketons; in einer früheren Arbeit (a. a. O.) hatten wir bereits gezeigt, daß es sich mit Hilfe von Isatin in das Benzotetrophan verwandeln läßt; wir ergänzten jetzt diesen Befund durch den Nachweis, daß es sich mit Phenylhydrazin glatt in das hydrierte *Carbazol* XXVIII überführen läßt; dieses gestattet einerseits eine Dehydrierung zu XXIX, andererseits eine Oxydation zum *Chinon* XXX.



XXVIII

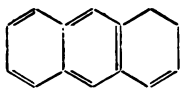


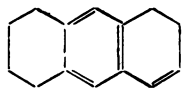
XXIX



XXX

3. Die Alkohole XVIII und XIX glaubten wir als geeignetes Material ansehen zu dürfen, um daraus durch Wasserabspaltung zu den zwei noch unbekannten Hydrierungsstufen des Anthracens, dem *1,2-Dihydro-anthracen* (XXXI) und dem *1,2,5,6,7,8-Hexahydro-anthracen* (XXXII) zu gelangen.

XXXI 

XXXII 

Wir konnten in der Tat diesen Wasseraustritt bewerkstelligen, allerdings nicht durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die beiden Alkohole, sondern durch ein viel seltener angewandtes Verfahren, die Trockendestillation ihrer Phenylurethane und wir konnten auch das neue Dihydro-anthracen rein mit allen der Formel XXXI entsprechenden Merkmalen fassen; bei der Hexahydro-verbindung liegen die Verhältnisse noch nicht ganz klar und es ist nicht ganz sicher,

Digitized by Google

ob die von uns isolierte Verbindung ein reiner, einheitlicher Kohlenwasserstoff der Formel XXXII ist.

4. Die Analogie zwischen der Base XXVII und dem ac-Tetrahydro-β-naphtylamin ließ eine gewisse Ähnlichkeit in der pharmakologischen Wirkung erwarten. Diese Voraussicht erfüllte sich nicht: wohl ist das ac-Octahydro-β-anthramin pharmakologisch stark wirksam, es äußert sich aber nur in einer krampferregenden Richtung.

5. Schließlich haben wir unser Material benutzt, um einige Erfahrungen über die Fluorescenz von mehr oder weniger hydrierten Anthracenderivaten zu sammeln. Dabei stellten wir zunächst fest, daß erwartungsgemäß alle im Mesokern hydrierten Verbindungen keine Fluorescenz zeigen. Von den in den Seitenkernen hydrierten sind ganz oder fast ganz frei von Fluorescenz erstens die zwei Kohlenwasserstoffe XXXI und XXXII, zweitens die tetra- und octahydrierten Amine und drittens die beiden Octohydro-anthrole. Eine ganz schwache Fluorescenz zeigen die zwei Ketone X und XVII, sehr stark fluorescieren aber das ac-α- und das ac-β-Tetrahydro-anthrol und zwar das erstere bläulich, das letztere violett. Bei dem heutigen Stand der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Fluorescenz möchten wir diese Befunde einstweilen bloß registrieren, ohne daran weitergehende Betrachtungen zu knüpfen.

Beschreibung der Versuche.

α-Anthrol.

Ein kurzer Ausschnitt aus der Hydrierung des α-Anthrols nebst Angaben über seine zweckmäßigste Laboratoriumsdarstellung ist vor drei Jahren[1]) gelegentlich der Synthese des Benzotetrophans gegeben worden. Es wurde mitgeteilt, daß das α-Anthrol bei der Aufnahme von 2H ein Gemisch liefert, das sich aus Ausgangsmaterial, meso-Dihydro-α-anthrol, α-Keto-tetrahydro-anthracen und einem in Petroläther und Holzgeist unlöslichen, höhermolekularen Stoff A zusammensetzt. Die Trennung dieser vier Verbindungen ist verhältnismäßig einfach und insbesondere das Tetrahydro-anthracenketon läßt sich leicht und in relativ befriedigender Ausbeute herausarbeiten.

Bezüglich des meso-Dihydro-α-anthrols, das wir für die weiter unten beschriebenen Hydrierungen benötigten, möchten wir bemerken, daß dieses, einmal von Pleus[2]) aus Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure dargestellte Anthracenderivat sich

[1]) A. **451**, 36 (1926). [2]) B. **35**, 2926 (1902).

Digitized by Google

besonders einfach aus α-Anthrol durch alkalische Reduktion darstellen läßt, sich also in seiner Gewinnungsart dem β-Isomeren (vgl. den folgenden Abschnitt) anschließt.

Man arbeitet am besten mit Alkohol und Natrium (6—7 Atome), verdünnt nach der Auflösung des Metalls stark mit Wasser, filtriert von geringen grünen Flocken (die sich als Gemisch von Kohlenwasserstoffen erweisen) und fällt mit Säure. Sollte die alkalische Lösung nicht rein gelb sein, so ist das ein Zeichen, daß die Reduktion nicht vollständig war und wiederholt werden muß. Man nimmt die feste Fällung in Äther auf, trocknet und destilliert im Vakuum, wobei unter 16 mm bei 216 bis 220° unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes mit 75 Proc. Ausbeute ein farbloses Öl übergeht, das nach dem Festwerden bei 95° schmilzt, nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther den Schmelzpunkt auf 100° erhöht, farblose, ganz schwach grünlich fluorescierende Nadeln bildet und analysenreines *Dihydro-anthrol* darstellt.

0,1887 g Subst.: 0,5948 g CO_2, 0,1016 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O$	Ber.	C 85,70	H 6,17
	Gef.	„ 85,98	„ 6,04.

Sein Acetylderivat erwies sich mit dem von Pleus beschriebenen (84°) identisch. Eine Isomerisierung des Dihydro-anthrols zum Keton X findet beim Destillieren nicht statt. — Der Stoff A, der dunkelgefärbt, fest, aber amorph ist und dem wir bei den unten beschriebenen weiteren Reduktionsversuchen des α-Anthrols stets begegnet sind, ist kein Hydrierungsprodukt des Anthrols, sondern ein unter dem Einfluß der Wärme und des Druckes entstehendes Umwandlungsprodukt; er bildet sich auch, wenn man reines Anthrol in N_2 unter Druck erhitzt, auch schon, wenn man es destilliert und bleibt als eine zu Glas erstarrende Masse zurück. Er ist löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther, Alkohol und 2n-Alkali, zersetzt sich von 250° ab ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen und besitzt kein nach der kryoskopischen Methode bestimmbares Molekulargewicht. Den Analysen zufolge, denen aber bei der Unmöglichkeit, die Verbindung zu reinigen, kein größerer Wert beizumessen ist, ist er nicht frei von Sauerstoff. Er kommt vermutlich dadurch zustande, daß das α-Anthrol, das bekanntlich auch in der Ketoform zu reagieren vermag, Selbstkondensation erleidet, an der eine größere Anzahl Moleküle teilnimmt.

Was das *Tetrahydro-anthracenketon*, das mitsamt seinen nächsten Derivaten bereits beschrieben worden ist, betrifft, so zeigt es in seinem Verhalten neben einigen normalen Seiten auch einige Absonderlichkeiten. Während das α-Tetralon nach Straus und Rohrbacher[1]) und das *α-Octahydro-anthracenketon* nach Schroeter[2]) sich mit Natrium und Alkohol völlig

[1]) B. 54, 57 (1921). [2]) B. 57, 2021 (1924).

Digitized by Google

glatt zum ac-Tetrahydro-α-naphtol bzw. ac-Octahydro-α-anthrol reduzieren lassen, liefert das Keton der Tetrahydroanthracenreihe ein viscoses Öl vom Siedep. 205—213° unter 17 mm, das viel wasserstoffreicher als der dem Keton entsprechende sekundäre Alkohol ist, aber kein einheitliches Derivat der Tetra- oder Octahydro-anthracenreihe, weder mit Hilfe von Ketonreagenzien noch mit Hilfe von Phenylisocyanat herauszuarbeiten gestattet. Weder das weiter unten beschriebene, in kleiner Menge von uns rein isolierte ac-Tetrahydro-α-anthrol noch das von Schroeter erhaltene ac-Octahydro-α-anthrol ließen sich daraus in Form ihrer Phenylurethane fassen. Der schon in der Einleitung erwähnte und weiter unten noch zu betonende merkwürdig große Widerstand, den die CO-Gruppe hier gegenüber der H-Aufnahme zeigt, ist natürlich die Ursache dieses Verhaltens; wo aber der nascierende Wasserstoff vom Molekül aufgenommen wird, ist noch unklar. Und ebenso unklar in ihrem Verlauf ist eine zweite bereits früher kurz gestreifte Reaktion: der Übergang des Ketons bei höherer Temperatur in Anthracen. Es genügt, es schon wenige Minuten zum Sieden zu erhitzen, um ein Sinken des Schmelzpunktes von 96° auf 87—90° zu beobachten. Krystallisiert man dann aus Alkohol um, so gelingt es, aus der ersten Krystallfraktion durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol etwas reines Anthracen zu fassen. Schließlich möchten wir noch als Drittes bemerken, daß die Permanganat-Oxydation auch mit der berechneten Menge Sauerstoff als Oxydationsprodukt ausschließlich Phtalsäure und keine Spur der 2,3-Naphtalindicarbonsäure liefert. — Gegenüber diesen etwas abnormen Seiten tritt ein ganz normales Verhalten des Ketons dort zutage, wo es sich um Kondensationsreaktionen unter Beteiligung von CO und der benachbarten Methylengruppe handelt: wie mit isatinsaurem Kalium kondensiert es sich beispielsweise völlig normal mit Phenylhydrazin und erleidet hinterher ebenso normal den Indolringschluß.

Das *Phenylhydrazon* bildet sich quantitativ, wenn man das mit etwas Alkohol versetzte Gemisch von Keton und Hydrazin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt: beim Erkalten scheidet es sich in gelben Krystallen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 116° schmelzen.

0,1101 g Subst.: 9,2 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{20}H_{18}N_2$ Ber. N 9,78 Gef. N 9,67.

Nicht besonders glatt mit verdünnter H_2SO_4, um so glatter aber mit konz. HCl geht es schon bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade in das *Hydrocarbazol-derivat* XXVIII über, indem die Masse erst teigig wird, sich dann braunrot färbt, um schließlich farblos und fest zu werden. Nach dem Umlösen aus Toluol erhält man die Verbindung, die sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst, in farblosen bläulich fluorescierenden Blättchen vom Schmelzp. 245°.

0,1555 g Subst.: 0,5080 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

$C_{20}H_{15}N$ Ber. C 89,20 H 5,62

Gef. „ 89,42 „ 5,70.

Das Hydrocarbazol, das man leicht auch in einer Operation und in größeren Mengen erhalten kann, wenn man 1 Mol. Keton mit 1,5 Mol. Phenylhydrazin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die Masse 10 Minuten lang mit etwas überschüssiger konz. HCl weiter bei Wasserbadwärme behandelt, das Abgeschiedene absaugt, mit etwas Holzgeist auskocht und warm filtriert (aus 200 g Tetrahydro-α-anthracenketon erhält man 220 g Dihydrocarbazol-produkt), läßt sich leicht zum *Carbazol* XXIX dehydrieren. Die Wasserstoffabspaltung gelingt schon beim Erhitzen der reinen Substanz bis zum Sieden, leichter durch Kochen mit Nitrobenzol oder Destillation mit Bleioxyd. Am einfachsten destilliert man bei gewöhnlichem Druck in Gegenwart von 2—3 Proc. Kupferpulver langsam über und kocht das feste gelbe Produkt mit Toluol aus. Es bleiben prachtvolle gelbe Blättchen von gelbgrüner Fluorescenz übrig, die bei 325° schmelzen, von organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen werden und sich in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe lösen.

0,1368 g Subst.: 0,4722 g CO_2, 0,0620 g H_2O.

$C_{20}H_{13}N$ Ber. C 89,87 H 4,90

Gef. „ 90,20 „ 5,07.

Ebenso glatt wie die Dehydrierung verläuft die Oxydation des Hydrocarbazols XXIX zum *ortho-Chinon* XXX, die in siedender Eisessig-Lösung mit der berechneten Menge Chromsäure durchgeführt wird. Nachdem vorübergehend klare

Digitized by Google

Lösung eingetreten ist, scheiden sich braune, auch in heißem Eisessig kaum lösliche Krystalle ab, die bei 360° nicht schmelzen, äußerst schwer verbrennlich sind ($C_{20}H_{11}O_2N$ ber. C 80,80, H 3,74; gef. C 80,00, H 4,03) und mit Zinkstaub und Alkali in der Wärme eine braune Küpe geben. Die Verbindung ist deutlich verschieden von dem isomeren *Phtaloylcarbazol*, das von Ullmann und Illgen[1]) synthetisiert wurde. — Eine durch Aufnahme von mehr als 2 Atomen H charakterisierte Hydrierung des α-Anthrols wurde, um die Verhältnisse von allen Seiten zu beleuchten, nicht nur mit dem Anthrol selber und dessen Mesodihydro-produkt, sondern auch mit dem α-Tetrahydro-acenaphtenketon durchgeführt. Nur bei Verwendung des α-Anthrols tritt das vorhin erwähnte hochpolymere Produkt A auf, welches die Verhältnisse etwas kompliziert.

Führt man dem Dihydro-anthrol in 30-proc. Dekalinlösung bei 210° Wasserstoff zu, so wird er schnell aufgenommen, und es gelingt nur, wenn man, nachdem der Beginn der H-Aufnahme sich bemerkbar gemacht hat, das Heizen sofort unterbricht und eventuell durch fließendes Wasser kühlt, die Aufnahme auf wenig mehr als zwei Atome zu beschränken. Man nimmt den flüssigen Autoklaven-Inhalt in Äther auf, filtriert vom Katalysator und destilliert im Vakuum, wobei alles unter Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes zwischen 160 und 220° als farbloses Öl übergeht. Man verrührt am besten mit der etwa zehnfachen Menge heißen Petroläthers, läßt erkalten und saugt die Flüssigkeit (B) von der abgeschiedenen, 60 Proc. betragenden, Krystallmasse (A) ab.

A besitzt annähernd die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O$ des ac-α-Tetrahydroanthrols, hat aber keinen ganz scharfen Schmelzpunkt (etwa 85°). Löst man es in Benzol und fällt fraktioniert mit Petroläther, so erhält man Abscheidungen, deren Schmelzpunkte mit etwa 100° beginnen, um auf 90° zurückzugehen. Der am höchsten schmelzende Teil gibt bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schließlich derbe, fast farblose Krystalle vom Schmelzp. 109—110°, die sich als fast reines *Tetrahydro-anthrol* erweisen.

[1]) B. 47, 380 (1914).

0,1020 g Subst.: 0,3170 g CO_2, 0,0625 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O$	Ber.	C 84,82	H 7,12
	Gef.	„ 84,78	„ 6,86.

Die Analyse zeigt, daß dem Alkohol eine kleine Menge eines H-ärmeren Stoffes beigemengt ist. Es handelt sich wohl um das zugehörige Keton, das aus ihm mit größter Leichtigkeit entsteht: frisch umkrystallisiert gibt der Alkohol mit dem Keton eine Schmelzpunktsdepression auf etwa 80°; läßt man den Alkohol aber einige Zeit stehen und zwar nicht nur an der Luft, sondern auch im evakuierten Exsiccator, so sinkt sein Schmelzpunkt zusehends, erreicht nach einem Tag die Höhe um 90° herum und gibt mit dem Keton keine Depression mehr.[1]) Die Folge dieser leichten Oxydierbarkeit ist, daß beim Stehen des Alkohols mit einer Holzgeistlösung von Semicarbazid sich glatt das bei 250° schmelzende *Semicarbazon* des *α-Tetrahydro-anthracenketons* bildet, das sich in schönen Krystallen abscheidet.

Die Gegenwart der Hydroxylgruppe im Alkohol läßt sich durch Bildung des *Phenylurethans* zeigen, das sich bei mehrstündigem Erwärmen mit Phenylisocyanat bildet. Da auch hier durch Dehydrierung Keton entsteht, so ist die Herausarbeitung des reinen Urethans aus der durch Zerreiben mit Petroläther resultierenden farblosen, um 120° schmelzenden Krystallmasse, ungemein mühsam. Durch Krystallisieren aus Holzgeist erhält man es schließlich rein vom Schmelzp. 153—154°.

2,820 mg Subst.: 8,201 mg CO_2, 1,479 mg H_2O. — 3,030 mg Subst.: 0,122 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N$	Ber.	C 79,50	H 6,04	N 4,42
	Gef.	„ 79,34	„ 5,87	„ 4,57.

Die tiefer schmelzenden Bestandteile von A stellen Gemenge von Tetrahydro-anthrol und Tetrahydro-anthracenketon dar und es ist in höchstem Grade wahrscheinlich, daß mindestens ein sehr erheblicher Teil des Ketons nicht von vornherein vorliegt, sondern sich bei der Aufarbeitung bildet.

Das Petrolätherfiltrat B von A, das ein sauerstoffärmeres Stoffgemisch als A enthält, wird am besten nach der Befreiung von Petroläther mit CH_3OH und mit Semicarbazid angesetzt, wobei die Hauptmenge als gut krystallisiertes Semicarbazon (B′) zur Abscheidung gelangt. Das Filtrat gibt beim Ausspritzen mit Wasser eine feste farblose Abscheidung, die im wesentlichen aus Tetrahydroanthracen besteht,

[1]) Es ist daher denkbar, daß 109—110° noch nicht den Schmelzpunkt des ganz reinen Alkohols darstellt.

Digitized by Google

B′ wurde durch Kochen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure gespalten, das durch Zusatz von viel Wasser abgeschiedene Öl ausgeäthert und das nach dem Abäthern langsam krystallisierende Öl einer vorsichtigen Krystallisation aus Petroläther unterworfen. Die am schwersten löslichen Teile erwiesen sich als α-Tetrahydro-anthracenketon, es folgten unscharf bei 60° schmelzende Krystallabscheidungen und zuletzt schied sich ein niedrig (bei 40—43°) schmelzendes Keton ab, das sich in allen Eigenschaften mit dem von Schroeter (a. a. O.) beschriebenen *α-Octohydro-anthracenketon* (das dem Alkohol XII entspricht) identisch erwies.

0,1120 g Subst.: 0,3453 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber.	C 84,04	H 8,01
	Gef.	„ 84,10	„ 7,89.

Ob auch dieses Keton aus primär gebildetem Alkohol durch Dehydrierung entsteht oder durch Aufnahme von 4H durch X gebildet wird, ist noch unklar: die von Schroeter beschriebenen Eigenschaften des ac-α-Octahydro-anthrols machen es aber wahrscheinlich, daß bei ihm eine so leichte Dehydrierbarkeit wie bei XI nicht zu erwarten ist.

Tetrahydro-anthracenketon konnte trotz größter Vorsicht von uns kein einziges Mal mit einer nur 2—4 Atome betragenden Menge Wasserstoff beladen werden: die Aufnahme (bei 210°) ging bis zu 6 Atomen. Der flüssige Autoklaveninhalt lieferte ein von 150—205° (17 mm) siedendes farbloses Öl, das beim Erkalten erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in mehr als 50 Proc. eine aus Kohlenwasserstoffen bestehende Masse (A) abschied. Sie bestand der Hauptsache nach aus *Tetrahydro-anthracen*, enthielt aber auch die *Octahydro-verbindung*. Das Filtrat von A schied beim Stehen mit Semicarbazid in etwa 40 Proc. Ausbeute ein Semicarbazon ab, das nach dem Zerlegen mit Salzsäure ein um 45° schmelzendes Keton lieferte. Durch Umlösen aus Petroläther konnte daraus in ganz geringer Menge das Tetrahydroketon X gefaßt werden; der Rest war reines α-Octahydro-anthracenketon.

Die mit VIII und X erhaltenen Resultate liefern ein Verständnis für die ganz mit ihnen konformen Ergebnisse, die wir mit α-Anthrol bei der ergiebigeren Hydrierung erzielen konnten. Wenn man das Phenol bei 200—220° mit 5 Atomen H beladt und die Dekalinlösung der Hydrierungsprodukte mit Petroläther versetzt, so scheidet sich erst in etwa 10 Proc. Ausbeute das Anthrolpolymerisations- bzw. Kondensationsprodukt ab. Das vom Lösungsmittel befreite Filtrat wird in heißem Holzgeist gelöst und scheidet beim Erkalten eine im wesentlichen aus Tetrahydro-anthracen bestehende Krystallmasse ab, die durch vorsichtiges Ausspritzen des Filtrats mit Wasser noch vermehrt und auf fast 50 Proc. des Anthrols gebracht werden kann. Das aus dem Filtrat durch reichlichen Zusatz von Wasser abgeschiedene Öl lieferte mit Semicarbazid ein Semicarbazon-Gemisch, das nach der Spaltung mit Säure sich in Tetra- und Octahydro-anthracenketon zerlegen ließ.

Die erschöpfende Hydrierung des α-Anthrols endlich lieferte — neben dem Polymeren — so gut wie ausschließlich Octahydro-anthracen.

β-Anthrol.

Leichter als in der α-Anthrolreihe ließ sich der Verlauf der Hydrierung beim β-Anthrol aufklären. — Das β-Anthrol selber kann man ganz nach der alten Vorschrift von Liebermann[1]) bequem aus der β-Anthracensulfosäure erhalten, aber den Schmelzpunkt fanden wir viel höher, als ihn Liebermann (200°) angibt: das Rohprodukt sintert in der Tat um 200° und ist bis gegen 225° ganz geschmolzen, wenn man aber das Produkt zweimal sorgfältig aus Benzol umkrystallisiert, erhöht sich der Schmelzpunkt der hellgelben Krystalle auf 255°.

Für die Reduktion zum meso-Dihydro-β-anthrol, die Bamberger und Hoffmann[2]) mit Natrium und Äthylalkohol durchgeführt haben, eignet sich ebensogut das viel leichter zugängliche β-Oxyanthron. Man arbeitet zweckmäßig mit Natrium (5-facher Überschuß) und Amylalkohol, treibt letzteren mit Wasserdampf ab, säuert die braune alkalische Lösung an, nimmt das Ausfallende in Äther auf und destilliert im Vakuum, wobei man die von 220—225° (18 mm) übergehende Hauptfraktion gesondert auffängt. Sie erstarrt sehr schnell und zeigt den Schmelzp. 120 bis 126°; durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther kann er auf die richtige Höhe (129°) gebracht werden. Die Ausbeute beträgt etwas über 60 Proc.[3])

Führt man dem β-Anthrol bei etwas über 200° 2 Atome H zu, was beim vorsichtigen Arbeiten zu erreichen ist, verdünnt den teilweise krystallisierten Autoklaveninhalt mit Äther, filtriert vom Nickel und destilliert, so erhält man ein unter 20 mm von 180—240° übergehendes, gelbliches Öl, das schnell erstarrt und nach Zusatz von etwas Holzgeist und 2n-NaOH zum größeren Teil in Lösung geht. Säuren fällen aus der Lösung meso-Dihydro-β-anthrol. Der in Alkali unlösliche Teil wurde mit Wasser ausgewaschen, in Äther aufgenommen und die nach dem Abäthern zurückbleibende Krystallmasse in wäßrig-methylalkoholischer Lösung mit Semicarbazid an-

---

[1]) A. 212, 50 (1882). [2]) B. 26, 3069 (1883).

[3]) Man kann das meso-Dihydro-β-anthrol auch aus β-Oxyanthrachinon mit Zinkstaub (4-fache Menge) und Alkali ($2^1/_2$-fache Menge 20-proc. NaOH-Lösung) erhalten, wenn man das Gemisch im Autoklaven auf 150° anwärmt und bei der dann exotherm einsetzenden Reaktion, so wie das weiter unten beim meso-Dihydro-α-anthramin beschrieben ist, durch sorgfältige Überwachung des Ventils einer zu starken Drucksteigerung vorbeugt; mit Rücksicht aber auf die leichte Ausführbarkeit der Natrium-Alkohol-Reduktion hat diese in der Ausführung etwas diffizile Methode, die auch mit über 60 Proc. das Dihydroanthrol liefert, geringeren praktischen Wert als beim α-Aminoanthrachinon.

Digitized by Google

gesetzt. Nach einem Tag hatte sich eine kleine Menge Semicarbazon vom Schmelzpunkt etwa 240° (A) abgeschieden, während das Filtrat mit Wasser eine um 130° schmelzende Krystallmasse (B) lieferte.

B läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol in weißen zu Drusen vereinigten Blättchen vom Schmelzp. 148° und schwacher violetter Fluorescenz erhalten, die sich leicht in Äther, schwer in kaltem Benzol und Alkohol lösen, in Lösung schöne blaue Fluorescenz zeigen, in Alkali unlöslich sind, beim Schütteln mit Alkali und Luft keinerlei Färbung[1]) zeigen, sich unzersetzt destillieren lassen und als reines *ac-Tetrahydro-β-anthrol* erweisen.

0,1330 g Subst.: 0,4134 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O$	Ber.	C 84,82	H 7,12
	Gef.	„ 84,80	„ 7,18.

Mit Essigsäureanhydrid geht der Alkohol leicht in eine gut krystallisierende *Acetylverbindung* über, die nach dem Umlösen aus Holzgeist bei 75—76° schmilzt.

0,1093 g Subst.: 0,3184 g CO_2, 0,0664 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O$	Ber.	C 79,96	H 6,71
	Gef.	„ 79,51	„ 6,80.

Mit Phenylisocyanat vereinigt er sich zu einem *Phenylurethan*, das aus Alkohol, worin es sich schwer löst, in schönen Nadeln vom Schmelzp. 150° herauskommt.

0,1732 g Subst.: 7,0 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N$	Ber. N 4,52	Gef. N 4,61.

Als Naphtalinderivat tritt der Alkohol leicht mit Pikrinsäure zu einem *Pikrat* zusammen, das sich aus der beim Zusammengeben der Komponenten blutrot färbenden benzolischen Lösung in orange gefärbten, in Alkohol leicht, in Benzol schwer löslichen Nadeln abscheidet, die nach dem Umlösen aus Benzol bei 142° schmelzen.

0,1300 g Subst.: 11,3 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{20}H_{17}O_8N_3$	Ber. N 9,82	Gef. N 9,93.

Mit dem ac-β-Tetralol zeigt der Alkohol, den wir übrigens noch ergiebiger bei den im folgenden beschriebenen Hydrierungsversuchen erhalten konnten, insofern eine Analogie, als seine Oxydation zu dem an sich durchaus existenzfähigen (vgl. weiter unten) β-Keton sich auf keine Weise hat erzwingen

[1]) Vgl. weiter unten.

lassen: mit Chromsäure z. B. erhält man nur eine dunkle klebrige Masse, die keinerlei Ketoneigenschaften zeigt. — Oxydiert man mit Permanganat, so gelingt es nur Phtalsäure, nicht die Naphtalin-2,3-dicarbonsäure zu fassen.

Auch beim Versuch intramolekular Wasser abzuspalten, zeigt sich der Alkohol sehr widerstandsfähig: er kann z. B. stundenlang unter gewöhnlichem Druck, ohne die geringste Änderung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden. Erst mit Chlorzink bei höherer Temperatur tritt eine Einwirkung ein, sie führt aber zu einer völligen Verharzung der Masse.

Trotzdem kann vom ac-β-Tetrahydro-anthrol ein Übergang zum Dihydro-anthracen und zwar zur 1,2-Dihydroverbindung (XXXI) gefunden werden, wenn man — in Anlehnung an die von Straus und Rohrbacher (a. a. O.) beim ac-Tetrahydro-β-naphtol durchgeführte Umformung — das Phenylurethan trocken erhitzt: es spaltet sich einerseits in Alkohol und Phenylisocyanat, andererseits in Dihydroanthracen, Kohlendioxyd und Anilin, das mit dem Isocyanat zu Diphenylharnstoff zusammentritt.

Zur Ausführung der Reaktion destilliert man langsam das Urethan bei Atmosphärendruck, wobei starke CO_2-Entwicklung eintritt, kocht das fein gepulverte krystalline Destillat mit der 8-fachen Menge Benzol aus, wobei der Harnstoff ungelöst zurückbleibt und fällt aus der Benzollösung die Hauptmenge des Tetrahydro-anthrols mit Petroläther aus. Das Filtrat wird vom Benzol und Petroläther befreit, in ziemlich viel heißem Alkohol gelöst und erkalten gelassen, wobei sich fast reiner Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 140—145° abscheidet. Das Filtrat gibt beim Ausspritzen mit Wasser denselben mit Alkohol verunreinigten Kohlenwasserstoff, der von ihm auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der *Pikrate* befreit werden kann: das Kohlenwasserstoff-Pikrat ist in Alkohol schwer löslich, während das Tetrahydro-anthrol-Pikrat darin leicht löslich ist. Aus dem Pikrat läßt sich mit Alkali leicht das Dihydro-anthracen regenerieren und seine Ausbeute auf 60 Proc. der Theorie bringen.

Das *1,2-Dihydro-anthracen*, für das wir entsprechend den Schroeterschen Bezeichnungen „Tetracen" und „Octracen"

Digitized by Google

den Namen 1,2-Diacen vorschlagen möchten, schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es sich kalt sehr schwer löst — in kaltem Benzol und Äther ist es leicht, in Petroläther viel weniger leicht löslich —, bei 150° und stellt prächtige farblose Blättchen dar, die gar keine Fluorescenz, auch nicht in Lösung zeigen.

0,1310 g Subst.: 0,4474 g CO_2, 0,0813 g H_2O.

$C_{14}H_{12}$	Ber.	C 93,28	H 6,72
	Gef.	„ 93,17	„ 6,94.

Daß in der Verbindung nicht etwa ein durch Disproportionierung entstandenes Gemisch von Anthracen und Tetrahydro-anthracen vorliegt, folgt abgesehen davon, daß ein Gemisch dieser Stoffe sich durch Umlösen aus Alkohol glatt trennen läßt, aus dem Verhalten gegen Pikrinsäure und gegen Brom.

Das vorhin erwähnte *Pikrat* fällt in Alkohol in einheitlichen ziegelroten Nadeln aus, ist leicht löslich in Benzol und schmilzt scharf bei 115°. Die Bromaufnahme (2 Atome) erfolgt in Schwefelkohlenstofflösung schon in der Kälte momentan und quantitativ. Das nach dem Verdunsten des CS_2 zurückbleibende feste *Dibromid* schmilzt nach dem Zerreiben mit Petroläther bei 102° und ist rein.

0,0981 g Subst.: 0,1076 g AgBr.

$C_{14}H_{12}Br_2$	Ber.	Br 47,01	Gef. Br 46,70.

Daß darin die Bromatome die Stellung 3,4 bzw. 1,2 einnehmen, woraus dasselbe für die Lage der Doppelbindung im Diacen folgt, ergibt sich aus der Leichtigkeit, mit der ein Teil des Broms (das in 1 ständige) beim Erwärmen in acetonisch-wäßriger Lösung hydrolytisch abgesprengt wird. Zur Untersuchung des entstehenden Oxybromids und ebenso zur Untersuchung der beim Erhitzen des Dibromids sich unter Abgabe von 1 Mol BrH bildenden ungesättigten bromhaltigen Verbindung reichte das Material einstweilen nicht aus.

Das vorhin erwähnte neben dem ac-Tetrahydro-β-anthrol in ganz kleiner Menge isolierbare *Semicarbazon* wurde in heißem Alkohol suspendiert, etwas konz. HCl zugesetzt und einige Minuten erwärmt, wobei Lösung stattfand. Nach Zusatz von Wasser fiel das Keton XVII aus, das roh den Schmelzp. 140 bis 145°, nach dem Umlösen aus Ligroin 148—150° zeigte (Mischprobe mit dem Tetrahydro-anthrol 125—130°).

0,0892 g Subst.: 0,2788 g CO_2, 0,0484 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$	Ber.	C 85,70	H 6,17
	Gef.	„ 85,30	„ 6,06.

Das *ac-β-Tetrahydro-anthracenketon*, das wir bei dieser ganzen Untersuchungsreihe leider nur an dieser Stelle und zwar in minimaler Ausbeute von etwa 3 Proc. fassen konnten[1]), erinnert an das β-Tetralon, insofern, als es wie dieses beim Schütteln mit alkoholischem Alkali in Gegenwart von Luft eine tief indigoblaue Färbung zeigt, die schon bei kleinsten Mengen auftritt. — Sein vorhin erwähntes in Alkohol schwer lösliches *Semicarbazon* schmilzt nach dem Auskochen mit Alkohol bei 250°.

0,1101 g Subst.: 16,1 ccm (24°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$ Ber. N 16,57 Gef. N 16,77.

Die Zufuhr von 2 Atomen H zum meso-Dihydro-β-anthrol, die sich bei vorsichtigem Arbeiten bewerkstelligen läßt, liefert einen krystallinischen Autoklaven-Inhalt, der nach dem Aufnehmen in viel Äther, Filtrieren und teilweisem Abäthern mit 40 Proc. Ausbeute fast reines *ac-Tetrahydro-anthrol* abscheidet; vollständiges Abäthern und Zusatz von etwas Petroläther ergibt eine zweite etwas weniger reine Krystallisation desselben Produktes (etwa 30 Proc.). Die Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand im Vakuum überdestilliert, wobei er von 180—210°, eine kleine Menge harziger Produkte zurücklassend, überging und das krystallinisch erstarrende Destillat in wenig heißem Benzol gelöst, mit viel Petroläther versetzt und gut gekühlt. Es schied sich ein von 105—115° schmelzender Krystallbrei ab, der seiner Zusammensetzung nach auf ein Gemisch von ac-Tetrahydro- und ac-Octahydro-β-anthrol (XVIII und XIX) hinwies. Das Octahydro-Produkt ließ sich hier ebensowenig, wie bei der Zufuhr von 4 H zum β-Anthrol, das ein ganz ähnliches Resultat lieferte, isolieren, wohl aber, als das in größeren Mengen leicht zu fassende Tetrahydro-anthrol einer weiteren Zufuhr von 4 H ausgesetzt wurde. Der in diesem Fall flüssige Autoklaveninhalt enthielt ein unter 17 mm von 170—200° siedendes, schnell erstarrendes Produkt, das nach dem Lösen in wenig heißem Benzol, Zusatz von Petroläther und Abkühlen mit 65 Proc.

[1]) Wir hoffen, daß es möglich sein wird, es ähnlich dem β-Tetralon aus dem 1-Oxy-2-brom-tetrahydroanthracen zu gewinnen [B. 55, 3648 (1922)].

Digitized by Google

Ausbeute eine farblose um 120° schmelzende Krystallmasse (A) absetzte; beim Einengen der Mutterlauge kam noch eine weitere kleine Menge davon heraus. Das Filtrat lieferte, als es vom Lösungsmittel befreit und mit Holzgeist zerrieben wurde, eine bei 80—100° schmelzende Krystallfraktion, die sich als Gemisch von Tetra- und Octahydro-anthracen erwies.

A, das in kaltem Benzol schwer löslich ist, erhöht den Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren auf 122°. Es stellt farblose Blättchen von schwach blauer Fluorescenz dar, ist in Alkohol und Äther leicht löslich und erweist sich als reines *Octahydro-β-anthrol* (XIX).

0,1230 g Subst.: 0,3742 g CO_2, 0,0990 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O$	Ber.	C 83,14	H 8,97
	Gef.	„ 83,00	„ 9,00.

Mit Phenylisocyanat verbindet es sich beim Erwärmen der Ligroin-Lösung zu dem fest ausfallenden, auch in Holzgeist schwer löslichen *Phenylurethan* vom Schmelzp. 183°.

0,1210 g Subst.: 4,75 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{21}H_{23}O_2N$	Ber. N 4,36	Gef. N 4,51.

Die Oxydation zum zugehörigen Keton gestattete der Alkohol ebensowenig wie das ac-β-Tetralol und das ac-Tetrahydro-β-anthrol, und ebensowenig konnten wir es durch Wasserabspaltung in Hexahydro-anthracen (Hexacen) verwandeln. Dieser Übergang gelingt aber auch hier durch Trockendestillation des Phenylurethans. Das unter CO_2-Entwicklung übergehende Destillat, das sofort erstarrt, wurde durch Auskochen mit Petroläther von Diphenylharnstoff befreit, das Filtrat eingeengt, vom sich abscheidenden Octahydro-anthrol getrennt, dann das Lösungsmittel ganz entfernt und der ölige Rückstand in wenig heißem Holzgeist gelöst; beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 70° ab, deren Zusammensetzung sehr nahe auf $C_{14}H_{16}$ stimmende Werte ergab.

0,1128 g Subst.: 0,3757 g C, 0,0894 g H_2O.

$C_{14}H_{16}$	Ber.	C 91,30	H 8,76
	Gef.	„ 90,87	„ 8,87.

Daß der Kohlenwasserstoff, der schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol ist, nicht etwa ein durch Disproportionie-

rung entstandenes Gemisch von Tetra- und Octahydro-anthracen darstellt, folgt daraus, daß aus der sich mit Pikrinsäure nur schwach orange färbenden alkoholischen Lösung beim Erkalten nur der unveränderte Kohlenwasserstoff ausfällt.

Undurchsichtig bleibt immerhin sein Verhalten bei der *Bromierung*; im Gegensatz zum Δ_1- und Δ_2-Dialin und zum Δ_1-Diacen (vgl. oben) wird in CS_2-Lösung in der Kälte nur ein kleiner Teil Brom glatt verschluckt; dann bleibt die Farbe einige Zeit bestehen, um erst unter HBr-Abspaltung zu verschwinden, so daß der primäre Additionsvorgang offenbar sehr bald von einem Substitutionsvorgang überdeckt wird. Infolge dieses recht unerwarteten Verhaltens war es einstweilen nicht möglich, die Frage zu klären, ob in dem Hexacen ein einheitlicher Kohlenwasserstoff vorliegt oder nicht und wenn ja, ob die Doppelbindung darin die Lage 1,2 oder 2,3 einnimmt; aus Analogiegründen scheint uns Formel XXXII wahrscheinlicher.[1])

α-Anthramin.

Das α-Anthramin ist in C. Liebermanns Laboratorium aus α-Anthrol im Jahre 1905 von Dienel[2]) durch Erhitzen mit Acetamid und im Jahre 1908 von Pisovschi[3]) durch Erhitzen mit Chlorcalcium-Ammoniak erhalten worden. Die Ausbeuten nach der zweiten Methode sind im Gegensatz zu den mit Acetamid erhaltenen gut (70—80 Proc.), man muß aber in Einschmelzröhren arbeiten, einen Tag lang auf über 200° erhitzen und — was den Hauptnachteil bedeutet — man kann die Röhren nur mit kleinen Mengen (3—4 g) α-Anthrol füllen. Für die Durchführung unserer Hydrierungsversuche, bei denen wir über eine größere Menge Ausgangsmaterial verfügen mußten, bot sich daher als erste zu lösende Aufgabe das Ausfindigmachen eines einigermaßen glatt zum α-Anthramin führenden Weges. Als Ausgangsmaterial kam dabei nur das leicht zugängliche α-Amidoanthrachinon in Betracht, aber alle unsere Versuche, daraus mit Zinkstaub und Ammoniak, mit und ohne

[1]) Wir möchten bemerken, daß wenn man Tetrahydro-anthracen mit Amylalkohol und Natrium (6-fache Menge) reduziert, den Hauptteil des Amylalkohols mit Wasserdampf abbläst, den Rückstand ausäthert und fraktioniert, man unter 14 mm bei 162—163° eine 90 Proc. d. Th. betragende Hauptfraktion bekommt, die schnell zu gelblich-weißen Blättchen erstarrt, bei 52—53° schmilzt, nach dem Umlösen aus Sprit den Schmelzpunkt auf 57—59° erhöht, die sehr annähernde Zusammensetzung eines Hexacens besitzt, kein Pikrat bildet und sich gegen Brom wie unser aus dem Phenylurethan isolierter Kohlenwasserstoff verhält. Wir haben die Verbindung mit Rücksicht auf das von Schroeter begonnene Studium der Hydrierungsprodukte des Anthracens nicht näher untersucht.

[2]) B. 38, 2862 (1905). [3]) B. 41, 1434 (1908).

Digitized by Google

Zusatz von Kupfer und Alkali und durch noch so lange fortgesetztes Erhitzen unter Atmosphärendruck mehr wie Spuren α-Anthramin zu gewinnen, blieben — im Gegensatz zu den im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuchen mit β-Aminoanthrachinon — vergeblich. Auch die in Einschmelzröhren mit $Zn + NH_3$ von uns zuerst versuchte Reduktion führte nicht zum Ziel, da das Material dem hohen Druck nicht standhielt. Schließlich fanden wir, daß man in Autoklaven, die auf höheren Druck geeicht sind, das Ziel überraschend glatt erreichen kann: man kann in schneller Operation zum meso-Dihydro-α-anthramin (XXI) kommen, das sich hinterher glatt zum α-Anthramin dehydrieren läßt.

Man arbeitet am besten so, daß man 1 Gewichtsteil α-Aminoanthrachinon (wir arbeiteten mit Ansätzen von 25 g bis 250 g herauf) mit der 3—4-fachen Gewichtsmenge konz. Ammoniaks, der 2—3-fachen Menge Wasser, 4—5 Gewichtsteilen Zinkstaub, einigen Gramm Kupferpulver und etwas wäßrigem KOH *kalt* vermischt, den Autoklaven schnell verschließt und anwärmt. Bei 100—120° beginnt die exotherme Reaktion, die sich in einer freiwilligen Temperatursteigerung und einer mächtigen Druckentwicklung bemerkbar macht; man entfernt die Flamme, reguliert durch Öffnen des Ventils den Druck so, daß er auf 110—120 Atmosphären stehenbleibt und kann so selbst mit Ansätzen von 250 g die Reaktion in wenigen Minuten zu Ende führen. Nach dem Erkalten saugt man den Zinkstaub mitsamt der organischen Substanz scharf ab, zieht mit Aceton aus und erhält nach dem Abdestillieren des Acetons ein mit etwas Wasser vermengtes gelbbraunes Öl, das bald zu einer gelben festen Masse erstarrt und 65—70 Proc. des Ausgangsmaterials (80—85 Proc. der Theorie) beträgt. Das Produkt schmilzt in der Regel bei 70—80° und stellt im wesentlichen das meso-Dihydro-α-anthramin dar, dem wechselnde, aber nur kleine Mengen Anthramin beigemengt sind. Rein erhält man die Dihydroverbindung durch Umlösen aus Benzol-Petroläther in prächtigen, drusenförmig angeordneten Krystallen vom scharfen Schmelzp. 85°, während Dienel (a. a. O.), der die Verbindung aus α-Anthramin mit Natrium-Amalgam gewonnen hat, den unscharfen Schmelzp. 60—70° angibt.

0,1391 g Subst.: 0,4396 g CO_2, 0,0856 g H_2O, — 0,1820 g Subst.: 11,3 ccm N (23°, 755 mm).

Digitized by Google

$C_{14}H_{13}N$	Ber.	C 86,14	H 6,72	N 7,18
	Gef.	„ 86,20	„ 6,89	„ 7,11.

An der Luft färbt sich das Dihydro-α-anthramin allmählich gelb unter Übergang in das Anthramin. Schneller findet die H_2-Abgabe statt bei höherer Temperatur (von etwa 240° ab), so daß beim Überdestillieren größerer Mengen des Amidoanthrachinon-Reduktionsproduktes — die Hauptmenge geht unter 17 mm um 245° über — das gelbe Destillat bereits rund zur Hälfte aus α-Anthramin besteht, und noch mehr erleichtert wird die Dehydrierung durch kleine Mengen Naturkupfer: bei 20 Minuten langem Erhitzen bis zum Sieden (370—380°), Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther kann man über 80 Proc. als reines α-Anthramin fassen, während in der Mutterlauge vorwiegend die Dihydroverbindung bleibt, die einer zweiten Dehydrierung unterworfen werden kann.

Für das α-Anthramin fanden wir im Gegensatz zu Dienel einen vollkommen scharfen Schmelzp. 127° (ber. C 87,02, H 5,75; gef. C 87,00, H 6,07); die Angaben von Dienel über seine Löslichkeitsverhältnisse konnten wir bestätigen, nicht aber über die Eigenschaften der beim Kochen mit Eisessig entstehenden Produkte. Hierbei scheidet sich ein gelber, in Eisessig unlöslicher Stoff ab, der nach der Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 204° schmelzen soll. Wir fanden, daß die scharf abgesaugte und getrocknete Substanz roh um 240° schmilzt, nach dem Umlösen aus Xylol erhielten wir das α,α-*Dianthramin* in schönen gelben Krystallen vom Schmelzp. 252°.

0,1308 g Subst.: 0,4350 g CO_2, 0,0660 g H_2O.

$C_{28}H_{19}N$	Ber.	C 91,05	H 5,20
	Gef.	„ 90,72	„ 5,63.

Wir fanden ferner, daß im Eisessig-Filtrat das *Acetylderivat* des α-Anthramins enthalten ist, das Dienel mit Hilfe von Essigsäureanhydrid in Form grünlicher Nadeln erhalten und durch den Schmelzp. 198° charakterisiert hat. Wir konnten es nach dem Ausfällen mit Wasser als fast farblose Krystallmasse isolieren, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den bedeutend höheren Schmelzp. 212° zeigte.

0,1274 g Subst.: 0,3800 g CO_2, 0,0662 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ON$	Ber.	C 81,70	H 5,53
	Gef.	„ 81,40	„ 5,81.

Digitized by Google

In 25-proc. Dekalinlösung nimmt das α-Anthramin bei einer um 200° liegenden Temperatur recht scharf 8 Atome Wasserstoff auf, wonach Stillstand eintritt. Der nach Ammoniak riechende flüssige Autoklaveninhalt wird mit Äther verdünnt, vom Metallpulver filtriert und destilliert. Nach dem Verjagen des Äthers und Dekalins geht unter 15 mm zwischen 150 und 220°, einen kleinen glasigen Rückstand hinterlassend, in einer 80 Proc. vom Gewicht des Anthramins betragenden Menge ein wasserhelles Öl über, das durch Lösen in Äther und Zusatz von ätherischer HCl in einen basischen (A) und einen nicht basischen Teil (B) glatt getrennt werden konnte. B erwies sich nach der Befreiung von Äther als reines *Octahydro-anthracen*; das farblose Chlorhydrat von A wurde mit Alkali und Äther durchgeschüttelt und der am stärksten basische Teil der ätherischen Lösung mit 5-proc. Essigsäure entzogen. Nach dem Freimachen mit Alkali resultierte ein farbloses, schwach basisch riechendes, lebhaft Kohlensäure anziehendes Öl, das unter 15 mm bei 188—193° siedet, auch bei längerem Abkühlen nicht erstarrt und sich als *Octahydro-anthramin* (XXIII) erweist.

0,1518 g Subst.: 0,4634 g CO_2, 0,1320 g H_2O.

$C_{14}H_{19}N$	Ber.	C 83,53	H 9,55
	Gef.	„ 83,28	„ 9,73.

Mit Mineralsäuren bildet die Base schwer lösliche Salze; das *Pikrat* ist gut krystallisiert, sintert um 220° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 255°, das *Acetylderivat* bildet sich leicht mit Essigsäureanhydrid, löst sich leicht in Alkohol und schwer in Benzol, aus dem es in schneeweißen Nadeln vom Schmelzp. 185° herauskommt.

0,1300 g Subst.: 0,3750 g CO_2, 0,1034 g H_2O.

$C_{16}H_{21}ON$	Ber.	C 78,98	H 8,83
	Gef.	„ 78,70	„ 8,90.

Das in verdünnte Essigsäure nicht gehende schwächer basische Produkt (der Menge nach etwa $^1/_4$ des Octahydro-anthramins) siedet nach dem Vertreiben des Äthers unter 14 mm bei 210—220° als schwach gelblich gefärbtes Öl, erstarrt allmählich zu einer festen, aber nicht ganz scharf schmelzenden Masse und besteht aus nur wenig verunreinigtem *Tetrahydro-anthramin* (XXII). Die Hauptmenge läßt sich rein in Form prachtvoller, langer, schneeweißer bei 97° schmelzen-

der Nadeln isolieren, wenn man es in der 25-fachen Menge Petroläther warm löst und langsam erkalten läßt. Der Rest scheidet sich etwas niedriger (93—95°) schmelzend ab, wenn man die Mutterlauge verdunsten läßt.

0,1268 g Subst.: 0,3952 CO_2, 0,0914 H_2O.

$C_{14}H_{15}N$	Ber.	C 85,27	H 7,63
	Gef.	„ 85,03	„ 8,06.

Die farblose Base färbt sich an der Luft — vermutlich unter Übergang in Anthramin — schwach gelblich-grün. Sie ist in allen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther leicht löslich. Die Salze mit Mineralsäuren sind in kaltem Wasser schwer löslich und werden beim Erwärmen hydrolysiert, das in Alkohol wenig lösliche *Pikrat* zeigt den Zersetzungspunkt 180°, die in Benzol schwer lösliche *Acetylverbindung* schmilzt bei 190°.

0,1063 g Subst.: 0,3128 g CO_2, 0,0716 g H_2O.

$C_{16}H_{17}ON$	Ber.	C 80,30	H 7,16
	Gef.	„ 80,35	„ 7,54.

Eine alkoholische Lösung der Base scheidet auf Zusatz einer wäßrigen Diazoniumchlorid-Lösung dunkelbläulich gefärbte Krystalle ab; die durch Digerieren mit Soda rein gewonnene *Aminoazoverbindung* ist ziegelrot gefärbt und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 170°.

0,1120 g Subst.: 13,4 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{20}H_{19}N_3$ Ber. N 13,96 Gef. N 13,91.

Auf Zusatz von Nitrit zu in Wasser suspendiertem Sulfat des Tetrahydroanthramins tritt langsam Auflösung ein. Aus der bräunlichgelben Lösung, die z. B. mit R-Salz gut kuppelt, haben wir durch Verkochen das mit XI isomere ac-Tetrahydro-α-anthranol noch nicht rein fassen können.

Führt man dem α-Anthramin bei 200° bloß 4 Atome H zu und verfährt, wie vorhin beschrieben, so ist der mit verdünnter Essigsäure ausziehbare Teil der basischen Reaktionsmasse nur gering. Der die Hauptmenge ausmachende schwächer basische Teil, nach dem Verdampfen des Äthers eine feste gelblich gefärbte Masse vom unscharfen, um 60° liegenden Schmelzpunkt, wurde in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther (etwa 5-fache Menge) versetzt. Der Niederschlag (A) erwies sich als Gemisch von Tetrahydro- und etwas meso-Dihydroanthramin und ließ durch Umkrystallisieren aus reinem Petroläther die Herausarbeitung der darin schwerer

Digitized by Google

löslichen Tetrahydro-Verbindung zu, die mit allen vorhin beschriebenen Eigenschaften erhalten wurde. Das Filtrat von A hinterließ beim Eindunsten das fast reine nur durch wenig Tetrahydro-körper verunreinigte *meso-Dihydro-anthramin.*

Im Gegensatz zur Hydrierung mit 8 H besteht der nicht basische Teil, der knapp den fünften Teil des Basengemenges ausmacht, nicht allein aus Kohlenwasserstoffen. Löst man den beim Abäthern verbleibenden festen Rückstand in heißem Holzgeist und läßt erkalten, so scheidet sich etwa die Hälfte als fast reines *Tetrahydro-anthracen* ab; die Mutterlauge gibt mit Semicarbazid in fast gleicher Menge das charakteristische fast reine früher (a. a. O.) beschriebene *Semicarbazon* des *Tetrahydro-anthracenketons* X.

β-Anthramin.

Im Gegensatz zum α-Anthramin läßt sich das β-Anthramin, für das die Lehrbücher — auch die ausführlichen Werke von E. de Barry Barnett und von Houben über Anthracen und Anthrachinone — nur die Darstellung aus β-Anthrol mit Chlorcalcium-Ammoniak bzw. Acetamid und aus β-Amidoanthrachinon mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure angeben, auch aus dem β-Amidoanthrachinon mit Zinkstaub *bei Atmosphärendruck* glatt gewinnen. Wir hatten, als wir an die Ausarbeitung dieser Reduktionsmethode gingen, übersehen, daß sie bereits in einer Patent-Anmeldung von Griesheim-Elektron aus dem Jahr verzeichnet ist. Die Angaben darüber — das Patent ist nicht erteilt worden — sind im Friedländer[1]) so kurz, daß wir den Weg, der sich nach unseren Versuchen besonders vorteilhaft erwiesen hat, im folgenden skizzieren möchten.

Man übergießt 200 g β-Aminoanthrachinon mit 1 Liter konz. NH_3 und 1500 ccm Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade, trägt allmählich 800 g Zinkstaub ein, wobei von Anfang an eine blutrote Färbung auftritt und erwärmt 2 Stunden, wobei die Farbe wieder verschwindet. Man setzt dann 100 ccm 50-proc. Kalilauge und 400 ccm Wasser zu, wobei wieder eine gelbrote Farbe auftritt und erwärmt weitere 5 Stunden bis zur völligen Entfärbung: das neben Zinkstaub suspendierte Produkt

[1]) Friedländer **11**, 538.

Digitized by Google

hat eine gelbgrüne Farbe. Man saugt scharf ab, extrahiert im Soxhlet mit Aceton (etwa 2 Liter), läßt erkalten, saugt das abgeschiedene bereits reine β-Anthramin ab (110 g) und gewinnt durch Eindampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Methanol weitere 25—30 g des in Holzgeist sehr schwer löslichen Amins. Die Gesamtausbeute kann so leicht auf 80 Proc. d. Th. gebracht werden.

Wird das β-Anthramin — am besten in etwa 20-proc. Dekalinlösung — hydriert, so ist es nicht ganz leicht, die Wasserstoffzufuhr so zu mäßigen, daß nur 2 Atome aufgenommen werden. Am besten fanden wir es, auf 180° schnell anzuwärmen und sobald die ersten Anzeichen einer H-Aufnahme sich bemerkbar machten, das Anheizen zu unterbrechen, eventuell durch fließendes Wasser etwas zu kühlen. Es gelingt so, wenn auch nicht scharf 2 Atome, so doch wenig darüber hinaus zur Absorption zu bringen. — Der etwas nach Ammoniak riechende flüssige Autoklaveninhalt wird mit Äther verdünnt, vom Ni filtriert, die gelbbraune fluorescierende Lösung vom Äther und Dekalin befreit und der Rückstand destilliert: er geht, indem etwa $^1/_4$ als dicke glasartige Masse zurückbleibt, unter 15 mm als gelbliches restlos erstarrendes Öl über.[1]) Man zerreibt das Destillat mit Äther, wobei etwas β-Anthramin (etwa $^1/_{10}$ der Gesamtmenge) ungelöst zurückbleibt, fällt die ätherische Lösung mit HCl, wobei etwas Anthracen gelöst bleibt, schüttelt das schneeweiße Chlorhydrat nach Zusatz von Ammoniak mit Äther und destilliert den größten Teil ab. Dabei scheidet sich die größere Hälfte des vom Äther aufgenommenen Basengemisches als gelbe Krystallmasse ab, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren etwas Anthramin und ein Gemisch des im folgenden beschriebenen Tetra- und Octahydro-anthramins gewonnen werden kann. Die letzte ätherische Lauge hinterläßt beim Verdunsten eine braune Krystallmasse, die um 80° schmilzt und nachdem durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther noch ganz kleine Mengen β-Anthramin entfernt worden

[1]) Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, daß das meso-Dihydro-β-anthramin beim Destillieren im Vakuum nicht merklich dehydriert wird.

Digitized by Google

sind, beim Verdunsten reines *meso-Dihydro-β-anthramin* vom Schmelzp. 88—90° liefert.[1])

Preßt man in β-Anthramin 4 Atome H ein — die Dekalinlösung des Autoklaven weist dann eine Krystallabscheidung auf — und verarbeitet wie oben, so erhält man ein unter 15 mm von 210—240° übergehendes, zu einer grünlichen Krystallmasse erstarrendes Destillat, das sich nach feinem Pulvern restlos in viel Äther löst und mit ätherischer HCl die Trennung in die basischen und etwa 15 Proc. davon betragenden nicht basischen Bestandteile gestattet. Die letzteren bleiben beim Verdunsten des Äthers als bräunliche Krystallmasse zurück. Löst man sie in Benzol und fällt mit Petroläther, so kann man die Hauptmenge als bei 140—145° schmelzendes *ac-β-Tetrahydroanthranol* XVIII (vgl. S. 91) fassen. Aus dem Filtrat läßt sich als fast alleiniger Bestandteil das *Tetrahydro-anthracen* isolieren.

Das mit ätherischer Salzsäure gefällte Chlorhydrat liefert eine feste schwach gelbgrün gefärbte Masse, die beim Lösen in der 7-fachen Menge heißen Benzols und Erkalten fast die Hälfte (a) scharf bei 151—152° schmelzend abscheidet; einen kleineren Teil (b) erhält man mit dem Schmelzp. 140—145° beim Abdestillieren von $^2/_3$ des Lösungsmittels, einen noch kleineren (c) mit dem Schmelzp. 130—135° auf Zusatz der 5-fachen Menge Petroläther zur letzten benzolischen Mutterlauge und 1-tägiges Stehen in Eis. a, b und c stellen im wesentlichen das *ac-Tetrahydro-β-anthramin* dar, das durch nochmaliges Umkrystallisieren ganz einheitlich gewonnen werden kann. Das Filtrat von c enthält neben Spuren der Tetrahydrobase nur das *Octahydro-β-anthramin* (XXVII); um es ganz rein zu fassen, destilliert man das in Benzol-Petroläther Gelöste über (Siedep. 215—235° unter 14 mm), löst das Destillat in reinem Essigester und setzt eine 4-proc. Lösung von wasserfreier Essigsäure in Essigester zu: während die

[1]) Denselben Schmelzpunkt zeigt auch das aus β-Anthramin nach Bamberger und Hoffmann [B. 26, 3071 (1883)] mit Natrium und Amylalkohol gewonnene Präparat. Das Chlorhydrat zersetzt sich etwas über 300°, das in Alkohol schwer lösliche Pikrat bei 190° (Dunkelfärbung von 175° ab).

Digitized by Google

kleinen Mengen Tetrahydrobase im Essigester gelöst bleiben, scheidet sich das 8-fach hydrierte Amin als festes gut krystallisiertes rein weißes Acetat ab; man saugt ab, zerlegt mit Alkali, nimmt in Äther auf, trocknet mit KOH, filtriert von einer kleinen mit Petroläther entstehenden Trübung und läßt unter gutem Ausschluß von Kohlensäure verdunsten, wobei XXVII in gut krystallisierter Form farblos zurückbleibt.

Das *ac-Tetrahydro-β-naphtylamin* ist in kaltem Alkohol, Benzol, Äther schwer löslich, schmilzt rein bei 154° und stellt schwach grünlich gefärbte Blättchen dar.

0,0973 g Subst.: 0,3030 g CO_2, 0,0679 g H_2O.

$C_{14}H_{15}N$	Ber.	C 85,27	H 7,62
	Gef.	„ 84,96	„ 7,81.

In ihrer geringen Basizität schließt es sich ganz dem β-Anthramin an, seine Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser schwer löslich. — Das *Pikrat* scheidet sich in Alkohol in langen goldgelben Nadeln ab, die sich von 200° ab dunkel färben und bei 215° zersetzen.

0,1195 g Subst.: 13,25 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{20}H_{18}O_7N_4$ Ber. N 13,14 Gef. N 12,71.

Die mit Essigsäureanhydrid leicht entstehende *Acetylverbindung* stellt farblose, in festem Zustand schwach, in Lösung stark violett fluorescierende Nadeln vom Schmelzp. 159—160° dar.

0,1495 g Subst.: 0,4390 g CO_2, 0,1019 g H_2O.

$C_{16}H_{17}ON$	Ber.	C 80,30	H 7,20
	Gef.	„ 80,14	„ 7,60.

Mit Phenylsenföl tritt leicht Vereinigung zu dem bei 127° schmelzenden *Phenylthioharnstoff* ein.

Beim Diazotieren verhält sich die Base wie die entsprechende α-Verbindung. Wir konnten auch hier beim Verkochen der Diazoniumsalzlösung, die leicht z. B. mit R-Salz kuppelt, bis jetzt noch nicht zum reinen ar-Tetrahydro-β-anthrol kommen. Leicht dagegen sind die durch Kuppeln der Tetrahydrobase mit Diazoniumsalzen entstehenden Amidoazoverbindungen zu fassen; die einfachste, mit diazotiertem Anilin gebildete, die den Rest $C_6H_5N{=}N-$ wohl zweifellos in α-Stellung benachbart zu NH_2 trägt, stellt schöne schwer lösliche rote Blättchen vom Schmelzp. 174° dar.

0,1000 g Subst.: 12 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{20}H_{19}N_3$ Ber. N 13,95 Gef. N 13,60.

Digitized by Google

Das ac-Tetrahydro-β-anthramin ist sehr beständig und wird z. B. bei mehrstündigem Erwärmen mit 10-proc. KOH im Rohr auf 160° nicht wesentlich verändert. So sehr es sonst in seinem ganzen Verhalten dem β-Anthramin ähnelt, so unterscheidet es sich von ihm charakteristisch in dem Verhalten gegen Eisessig. Während jenes beim Kochen damit nur zum Teil acetyliert und im übrigen leicht unter NH_3-Austritt in β,β-Dianthramin verwandelt wird, scheidet die Tetrahydroverbindung bei gleich langem Kochen nur eine Spur einer um 280° schmelzenden Verbindung ab, in der vielleicht die sekundäre Base vorliegen kann; im übrigen wird sie quantitativ acetyliert.

Das *Octahydro-β-anthramin* schmilzt bei 69—70°, ist farb- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther und Petroläther, zieht an der Luft schnell Kohlensäure an und bildet mit Mineralsäuren — ähnlich der Tetrahydrobase — auch schwer lösliche Salze.

0,1266 g Subst.: 0,3858 g CO_2, 0,1121 g H_2O.

$C_{14}H_{19}N$	Ber.	C 83,54	H 9,55
	Gef.	„ 83,14	„ 9,90.

Das *Pikrat* ist in Alkohol schwer löslich, färbt sich von 230° ab dunkel und schmilzt bei 245°.

0,1030 g Subst.: 11,8 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{20}H_{22}O_7N$ Ber. N 13,0 Gef. N 13,2.

Die aus Benzol-Petroläther gut krystallisierende *Acetylverbindung* zeigt den Schmelzp. 165°.

0,1189 g Subst.: 0,3424 g CO_2, 0,0964 g H_2O.

$C_{16}H_{21}ON$	Ber.	C 78,98	H 8,83
	Gef.	„ 78,56	„ 9,07.

Zum *ac-Tetrahydro-β-anthramin* kann man als zum fast alleinigen Reduktionsprodukt kommen, wenn man dem meso-Dihydroanthramin genau 2 Atome H zuführt, was unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln gelingt. Der auch hier teilweise krystallisierte Autoklaveninhalt liefert ein unter 17 mm von 210—240° siedendes, schnell zu einer grünlichen Krystallmasse erstarrendes Destillat, welches nach dem Lösen in heißem Benzol und Erkalten eine um 150° schmelzende aus der reinen Verbindung XXVI bestehende Hauptfraktion

Digitized by Google

absetzt; ein weiterer Teil davon wurde durch vorsichtiges Konzentrieren des Filtrats erhalten, während aus der letzten Mutterlauge etwas unverändertes Dihydro-Ausgangsmaterial gewonnen werden konnte.

Führt man dem Anthramin bei 180—200° mehr wie 4 Atome H zu, so erlahmt die Aufnahme in der Regel nach einer Absorption von etwa 6 H. Man destilliert das Reduktionsprodukt über (es siedet unter 17 mm bei 210—240° als ein zu einer grünlichen Masse vom Schmelzp. 90—100° erstarrendes Öl) und hydriert es zum zweiten mal, wobei um 230° noch weitere 4 H aufgenommen werden. Das Hydrierungsprodukt siedet unter Hinterlassung eines bedeutenden glasigen Rückstandes bei 160—225° (17 mm), erstarrt zu einer weißen Masse und enthält zu mehr als zur Hälfte nicht basische Bestandteile (B). Die basischen wurden über das HCl-Salz isoliert und mit Hilfe der im vorhergehenden beschriebenen Essigester-Eisessig-Methode in ac-Tetrahydro-β-anthramin und das den Hauptbestandteil bildende Octahydro-β-anthramin zerlegt.

B zeigt nach dem Abäthern den Schmelzp. 60—95° und besteht aus Octahydro-β-anthrol und Octahydro-anthracen. Das erstere scheidet sich ab, wenn man B in heißem Benzol löst, heiß mit Petroläther versetzt und langsam krystallisieren läßt. Es wurde in schönen Blättchen vom Schmelzp. 120° erhalten und durch das charakteristische Phenylurethan vom Schmelzp. 185° charakterisiert. Das Benzol-Petrolätherfiltrat lieferte nach dem Eindunsten einen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Octahydro-anthracen vom Schmelzpunkt 73° ergab.

Über den Zerfall quartärer Ammonium- und Sulfoniumhydroxyde. IV;

von *Julius v. Braun, Wilhelm Teuffert* und *Karl Weißbach.*

In zwei früheren, das Verhalten quartärer Ammoniumhydroxyde bei höherer Temperatur behandelnden Arbeiten[1]) hat der eine von uns rein empirisch festzustellen versucht, in welchem gegenseitigen Mengenverhältnis bei Verbindungen $RN(CH_3)_3OH$ und $HO(CH_3)_3N—R—N(CH_3)_3OH$ Produkte entstehen, die durch ihren Zerfall in Olefin, Wasser und Trimethyl-

[1]) A. 382, 1 (1911); 386, 273 (1911).

Digitized by Google

amin auf der einen und in Methylalkohol und eine gemischte tertiäre Base auf der anderen Seite gebildet werden, z. B. gemäß den Formeln:

$$CH_3(CH_2)_4N(CH_3)_3OH \begin{cases} \nearrow CH_3(CH_2)_2CH = CH_2 + H_2O + N(CH_3)_3 & (a) \\ \searrow CH_3(CH_2)_4N(CH_3)_2 + CH_3OH & (b) \end{cases}$$

wenn man als R Reste verschiedener Größe wählt; das Ergebnis war für Verbindungen $RN(CH_3)_3OH$ ein sehr einfaches, denn es zeigte sich, daß mit wachsender Länge von R — es wurden nur die normalen, nicht die verzweigten Ketten berücksichtigt — die Richtung b, die bei kleinem R gegenüber der Richtung a zurücktritt, immer mehr an Umfang zunimmt, bis von C_7H_{15} ab das Verhältnis annähernd konstant bleibt.[1])

Die Arbeitsweise bestand darin, daß aus einem synthetisch passend dargestellten Bromid oder Jodid die Base mit Ag_2O| in wäßriger Lösung in Freiheit gesetzt, die Flüssigkeit in offenem Gefäß auf dem Wasserbade möglichst konzentriert und dann der Rückstand der Destillation unterworfen wurde. — Es war von vornherein zu erwarten, daß die beim Einengen aus der Luft aufgenommene Kohlensäure auf die Werte nicht ohne Einfluß sein würde, trotzdem ließ sich diese nicht ganz genaue Arbeitsmethode kaum umgehen: denn als bei höhermolekularen Verbindungen wie dem *Cetyltrimethyl-ammoniumhydroxyd* $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3OH$, versucht wurde, das Wasser aus der verdünnten wäßrigen Lösung durch Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck zu entfernen, trat ein Schäumen in einem solchen Ausmaß ein, daß es sich kaum je möglich erwies, die Destillation in exakter Weise zu Ende zu führen. Es wurde daher, zumal es sich um eine Reihe von *vergleichenden* Versuchen handelte, vorgezogen, *alle* Versuche mit diesem ungefähr gleich stark in die Waagschale fallenden Fehler zu belasten, nachdem überdies Beobachtungen am *Piperidindimethyl-ammoniumhydroxyd* $C_5H_{10}>N.(CH_2)_2OH$ ergeben hatten, daß dieser Fehler nicht allzu groß zu sein scheint: wenn man hier nicht unter CO_2-Ausschluß arbeitet, so erhält man zwar nicht, wie beim Fernhalten von CO_2 reines *Pentenyldimethylamin* $CH_2 = CH(CH_3)_3N(CH_3)_2$, sondern als Begleiter *N-Methylpiperidin* $C_5H_{10}>N—CH_3$, seine Menge erwies sich aber Analysen zufolge als nicht sehr bedeutend und kaum einige Procente übersteigend.

Im Jahre 1927 erschien nun auf dem Gebiete des Zerfalls quartärer Ammoniumhydroxyde, nachdem diese wichtige Reaktion ein halbes Jahrhundert lang rein empirisch bearbeitet worden war, eine ungemein bemerkenswerte Arbeit von

[1]) Nur bei Anwesenheit des Phenyläthylrestes $C_6H_5CH_2CH_2$— tritt quantitativ Styrol auf. Vgl. dazu Abhandlung III, A. 436, 262 (1924).

Digitized by Google

Hanhart und Ingold.[1]) Die englischen Forscher führten eine größere Anzahl von exakten Spaltversuchen aus[2]) und fanden, um das gleich vorwegzunehmen, an einigen auch von J. v. Braun untersuchten Beispielen, als sie die Kohlensäure der Luft sorgfältigst ausschlossen, in der Tat andere, viel mehr in der Spaltrichtung a verschobene Zahlen[3]), die von J. v. Braun bei normalen Verbindungen $RN(CH_3)_3OH$ bezüglich des relativen Mengenverhältnisses der Spaltprodukte bei wechselnder Größe von R gefundene einfache Gesetzmäßigkeit blieb aber bestehen. Hanhart und Ingold begnügten sich aber nicht mit der Untersuchung des Verhaltens von Basen mit normalen Kohlenwasserstoffketten R, sondern zogen auch verzweigte und substituierte Reste heran und zwar taten sie es unter Zugrundelegung des folgenden neuen theoretischen Gesichtspunktes.

Sie nehmen an: 1. daß die Zerfallsreaktion einer Ammoniumbase $R_1R_2R_3R_4.N.OH$ sich nur zwischen den Ionen $R_1R_2R_3R_4N^+$ und OH^- abspielt; 2. daß in den Resten R auch die an C gebundenen H-Atome sich im Zustand einer, allgemein gesprochen, mehr oder weniger lockeren Bindung, einer „beginnenden Ionisation" befinden und daß durch Einwirkung von OH^- auf ein solches β-ständiges Proton dieses weggefangen, das zurückbleibende Elektron zum N^+ herübergezogen wird, damit dessen Ladung kompensiert wird und dann ein Zerfall des neutralisierten Gebildes eintritt (Spaltung I).

Sie nehmen 3. an, daß wenn ein Alkylrest kein zum N β-ständiges H-Atom besitzt oder die Aufnahme des Elektrons durch den Alkylrest auf Schwierigkeiten stößt, der Stickstoff in dem Ammoniumion sein Bestreben, elektrisch neutral zu werden, dadurch befriedigt, daß er einem Alkylrest ein Elektron entzieht und ihn als Ganzes mit einer positiven Ladung ab-

---

[1]) J. Chem. Soc. **1927**, 997.

[2]) Die Beispiele sind in einer kürzlich (J. Chem. Soc. **1928**, 3125) erschienenen Arbeit von Ingold u. Vass noch vermehrt worden.

[3]) Über einige von uns zur Ermittelung des CO_2-Einflusses ausgeführte Beobachtungen vgl. den ersten Abschnitt des Versuchsteils.

Digitized by Google

stößt; ein solcher Rest wird, sobald er mit OH^- zusammentrifft, ein neutrales Alkoholmolekül ergeben (Spaltung II).

Hanhart und Ingold haben ihre Theorie des Zerfalles quartärer Ammoniumbasen durch eine lange, mustergültig durchgeführte Untersuchungsreihe zu stützen versucht, in der sie zeigen konnten, erstens, daß aus einer Base mit zwei an sich in Olefinform abspaltbaren Resten (z. B. Äthyl und Propyl) derjenige vorzugsweise als Olefin abgespalten wird, bei dem man auf Grund einer Reihe von Überlegungen eine größere primäre Aufnahmefähigkeit für ein Elektron annehmen kann und daß zweitens in ganz analoger Weise von zwei Verbindungen $R'N(CH_3)_3OH$ und $R''N(CH_3)_3OH$ diejenige mehr CH_3OH beim Zerfall liefert, in welcher der neben den drei Methylgruppen vorhandene Rest weniger aufnahmefähig für ein Elektron ist.

So richtig uns nun im Lichte unserer heutigen Anschauungen der Kernpunkt der Ingoldschen Theorie, die Rolle des zu N β-ständigen H-Atoms erscheint, so ist sie, wie wir glauben, in einem Punkte unklar und enthält ferner eine Lücke. Nicht ganz klar ist nämlich, weshalb bei einer Base, die nach I überhaupt zerfallen kann, *bei einem Teil* der Ionen die Schwierigkeit der Herauslösung des β-Protons durch OH^- so groß sein soll, daß auch noch der Zerfall des Ions nach II eintritt. Und was die Lücke betrifft, so trägt die Theorie gar nicht der Tatsache Rechnung, daß bei einer im Zerfall begriffenen Ammoniumbase — es handelt sich um eine mehr oder weniger durchgeschmolzene mit etwas Wasser vermengte Masse — neben den Ammonium- und Hydroxyl-Ionen sicher noch undissoziierte Moleküle enthalten sein müssen, die als solche einen Zerfall erleiden werden.

Wir haben uns infolgedessen die Frage vorgelegt, ob nicht die Annahme einer neben der Reaktion I verlaufenden Spaltung ganzer Moleküle, im Sinne der Gleichung IIa:

$$R_1R_2R_3R_4NOH = R_2R_3R_4N + R_1OH \qquad \text{(IIa)}$$

über die eben betonte Unklarheit hinweghilft und richteten unser Augenmerk vor allem auf folgenden Punkt.

Salze quartärer Basen zerfallen, soweit die bisherigen

Digitized by Google

Untersuchungen zeigen, bei höherer Temperatur ziemlich gleichsinnig und unabhängig von dem Säurerest: CH_3 wird bei der Abspaltung vor den höheren gesättigten Alkylresten, Benzyl und Allyl werden vor dem Methyl bevorzugt. Die Ablösung eines Restes richtet sich also vornehmlich nach der Haftfestigkeit, wie sie z. B. auch in den Bromcyan-Arbeiten des einen von uns ermittelt worden ist. Man kann nun mit sehr großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein quartäres Hydroxyd-*molekül* nicht wesentlich anders als ein Phenolat, Carbonat, Chlorid usw. zerfallen wird, d. h. daß aus einem Molekül $RN(CH_3)_3OH$, worin R einen gesättigten aliphatischen zu CH_3 homologen Rest bedeutet, sich bei höherer Temperatur im wesentlichen $RN(CH_3)_2$ und CH_3OH bilden werden. — Das führt zunächst zu der Konsequenz, daß ein Hydroxyd $R \cdot CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_3OH$, das beim Erhitzen seiner von Wasser durchsetzten Schmelzmasse einerseits $RCH = CH_2$ und $N(CH_3)_3$ und andererseits $RCH_2CH_2N(CH_2)_2$ nebst CH_3OH in einem bestimmten Verhältnis liefert, dieses Verhältnis zugunsten der an zweiter Stelle genannten zwei Spaltstücke verschieben muß, wenn das Erhitzen in einem die Dissoziation in die Ionen herabsetzenden Lösungsmittel erfolgen wird, während bei Annahme eines parallel zu I nach II verlaufenden Zerfalls der Ionen eine solche Verschiebung nicht zu erwarten wäre. Wir haben zuerst versucht, diesen Gedanken experimentell so zu realisieren, daß wir die durch möglichst restlose und vorsichtige Entfernung des Wassers gewonnenen Hydroxyde — und zwar waren es $n\text{-}C_4H_9 . N(CH_3)_3OH$, $n\text{-}C_{10}H_{21}N(CH_3)_3OH$ und $C_5H_{10}{>}N(CH_3)_2OH$ — in *Dioxan* zu lösen und zu spalten versuchten. Leider konnten wir selbst mit stark überschüssigem Dioxan keine ganz klaren homogenen Lösungen erhalten. Sehr günstige Resultate ergab uns aber *Glycerin*, das sich als ausgezeichnetes Lösungsmittel erwies: wie aus den in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Resultaten hervorgeht, wird in der Tat mit seiner Hilfe die Bildung des ungesättigten Spaltproduktes sehr stark eingeschränkt.

Den Glycerinversuchen haftet aber eine Unsicherheit an: es ist nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, daß aus Hydroxyden Glycerinate entstehen, so daß die

Digitized by Google

	Für sich erhitzt		Mit Glycerin erhitzt	
	unges. Verb.	ges. tert. Base	unges. Verb.	ges. tert. Base
$C_7H_9N(CH_3)_3OH$	77%	10%	16,5%	69%
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3OH$	62%	30%	14%	76%
$C_5H_{10}>N(CH_3)_2OH$	82%	—	32%	49%

Zahlenverschiebung durch einen ganz anderen Faktor bedingt ist. Wir haben uns daher zu einer zweiten, ganz unabhängigen Versuchsreihe entschlossen, die folgenden Gedanken zur Grundlage hatte.

Wenn es gelingen sollte, die Spaltung einer quartären Base in verdünnter wäßriger Lösung durchzuführen, so muß bei Annahme der Ionen-Reaktionen gemäß I und II in einer größeren Konzentration die Bildung der Produkte von I procentual umfangreicher als bei einer kleineren Konzentration sein: denn der Erfolg von I ist von der Häufigkeit der Zusammenstöße von +- und —-Ionen abhängig, während nach II der Primärvorgang, der Zerfall des Ions $R_1R_2R_3R_4N^+$ monomolekular erfolgt. Anders liegt die Sache, wenn wir von den Zerfallsgleichungen I und IIa ausgehen: der Zerfall erfolgt, wenn OH^- sich dem Ammoniumion nähert und entweder für einen kurzen Augenblick das sich weiter zersetzende Molekül bildet oder das β-Proton herausreißt. Beides wird von der Konzentration gleich beeinflußt werden, die procentuale Menge der nach I und IIa gebildeten Produkte wird in größerer Verdünnung kaum wesentlich anders als in einer kleineren Verdünnung sein. Sie ist, wie unsere mit der *Decyltrimethylammonium-Base* im Druckgefäß bei 200° ausgeführten Versuche zeigten und wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, absolut gleich.

Wir glauben darin eine sehr starke Stütze für unsere Auffassung des Vorganges zu erblicken und möchten nur darauf hinweisen, daß die Verschiedenheit des Verhältnisses Decylen zu Decyldimethylamin von dem beim Trockenerhitzen der Base ermittelten Verhältnis (62 : 30[1])) an sich

[1]) Vgl. Versuchsteil.

Digitized by Google

Konzentration der Lösung	Menge A von $C_{10}H_{20}$	Menge B von $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2$	Verhältnis A : B
	in Procenten des quart. Hydroxyds nach gleich langem Erhitzen		
16 %	29 %	49 %	10 : 17,0
8	27,7	48,3	10 : 17,5
6	23,3	41,8	10 : 17,9
4	16,2	28,4	10 : 17,5
2	8	14	10 : 17,5

nicht besonders merkwürdig in Anbetracht der stark divergierenden Versuchsbedingungen ist. Auffallend ist allerdings, daß in den stark verdünnten Lösungen, in denen die Dissoziation eine vollständige sein dürfte[1]), die procentuale Menge des Kohlenwasserstoffs nicht mindestens an die aus der geschmolzenen Masse erhaltene Menge heranreicht und wir vermögen einstweilen keine Erklärung dafür zu geben.

Es war uns nun in letzter Linie noch erwünscht, für den Kern der Ingoldschen Theorie im Sinne von I neben den von ihm erbrachten Beweisen, die zum Teil etwas hypothetischer Art sind, noch einen direkteren Beweis zu finden und das geschah durch die folgende Überlegung. Reaktion I wird sich offenbar um so ergiebiger neben IIa abspielen, je größer die Zahl der den β-Protonen zur Verfügung stehenden OH-Ionen sein wird. Wohl wird durch eine solche Vermehrung auch die Dissoziation etwas zurückgedrängt werden, so daß auch der Richtung IIa Vorschub geleistet werden wird, aber dieser Einfluß kann bei einer starken Base nicht übermäßig groß sein. Als wir nun im Sinne dieser Überlegung das Erhitzen der Ammoniumbasen in Gegenwart einer konz. wäßrigen KOH-Lösung vornahmen, erhielten wir die folgenden Verschiebungen, die in der Decylreihe ganz besonders deutlich in die Erscheinung treten.

Zusammenfassend glauben wir, daß die Hofmannsche Spaltung sich aus zwei ganz verschiedenen Reaktionen zu-

[1]) Die Dissoziation wird bekanntlich durch äußeren Druck nur ganz wenig beeinflußt.

Digitized by Google

	Erhitzen			
	für sich		mit KOH	
	% Kohlenwasserstoff	% Base	% Kohlenwasserstoff	% Base
$C_7H_9N(CH_3)_3OH$	77	12	81	12
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3OH$	62	30	79	13

sammensetzt: die eine stellt einen molekularen Zerfall dar, die andre spielt sich nach Ingold zwischen Ammonium- und Hydroxylionen ab; die eine wird in ihrem Umfang und ihrer Richtung von der Haftfestigkeit der am N befindlichen vier kohlenstoffhaltigen Reste, die andre von der Bindungsfestigkeit des — oder der — zum N β-ständigen H-Atome abhängen. Es wird hoffentlich durch weitere Untersuchungen möglich sein, die beiden Faktoren genauer als bisher kennenzulernen und in ihrer Wirkung abzuschätzen: was wir heute schon können — und das dürfte praktisch in manchen Fällen nicht ohne Bedeutung sein — das ist, durch äußere Bedingungen die eine oder andere der zwei Teilreaktionen zu fördern.[1]) — Was für quartäre Ammoniumhydroxyde gilt, sollte auch für andere Onium-Verbindungen gelten. Wir haben zur Prüfung dieser Frage die Versuche der Stickstoffreihe auf die Schwefelreihe und zwar auf die drei Verbindungen $C_6H_{13}S(CH_3)_2OH$, $C_{10}H_{21}S(CH_3)_2OH$ und $C_6H_5CH_2CH_2.S(CH_3)_2OH$ übertragen.[2]) Die Phenyläthyl-Base, in der die H-Atome der dem Benzolkern benachbarten CH_2-Gruppe die gleiche Beweglichkeit wie in phenyläthyl-haltigen N-Verbindungen haben müssen, zeigte mit diesen ein ganz gleiches Verhalten: sie spaltete glatt Styrol ab. Die Ergebnisse der Versuche mit den zwei anderen Basen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Vgl. die bisher davon gemachten Anwendungen: J. v. Braun und A. Heymons, B. 61, 2776 (1928); J. v. Braun und W. Teuffert, B. 62, 235 (1929).

[2]) Die einzige bisher dem Hofmannschen Abbau unterworfene Sulfoniumbase scheint das Triäthyl-sulfoniumhydroxyd zu sein, das beim Zerfall Äthylen und Diäthylsulfid liefert.

Digitized by Google

	Erhitzt					
	für sich		mit Glycerin		mit KOH	
	% Olefin	% gemischtes Sulfid	% Olefin	% gemischtes Sulfid	% Olefin	% gemischtes Sulfid
$C_6H_{13}S(CH_3)_2OH$	—	—	7,2	85,5	19	77,5
$C_{10}H_{21}S(CH_3)_2OH$	21,5	68,5	3	94	27	64

Es geht aus ihr deutlich hervor, daß ein vollständiger Parallelismus mit der N-Reihe vorliegt und es ist nur auffallend, wie sehr in der Sulfoniumreihe die Sulfidbildung gegenüber der Olefinbildung, d. h. Reaktion IIa gegenüber Reaktion I in den Vordergrund tritt.

Die Erscheinung kann mehrere Ursachen haben: eine sehr nächstliegende — Herr Prof. Ingold hat auf sie zuerst brieflich einem von uns gegenüber hingewiesen — wäre die, daß das Schwefelatom infolge seines im Vergleich zum N-Atom viel größeren Volumens weniger stark anziehend auf das durch Weggang des β-Protons zurückbleibende Elektron wirkt. Diese Annahme hat vieles für sich und sie regte uns an, zum Vergleich mit der Sulfoniumbase $C_{10}H_{21}S(CH_3)_2OH$ die Selenoniumbase $C_{10}H_{21}Se(CH_3)_2OH$, in der das zentrale Se-Atom ein noch größeres Volum besitzt, zu untersuchen. Leider war es uns aus Gründen, die im Versuchsteil beschrieben sind, nicht möglich, die Verbindung rein zu erhalten, so daß der Vergleich und somit auch die Schaffung einer festeren Grundlage für die Erklärung des Verhaltens von quartären Sulfoniumhydroxyden einstweilen noch unterbleiben mußte.

Beschreibung der Versuche.

Um Wiederholungen zu vermeiden, möchten wir in bezug auf die im folgenden beschriebenen Versuche allgemein bemerken, daß die unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft auf ihre Spaltung untersuchten Oniumbasen durch Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur dargestellt wurden. Die Spaltung selber nahmen wir in Kolben von Jenenser Glas vor und arbeiteten, um den durch geringe Silicatbildung sicher nicht ganz zu vermeidenden Fehler auf ein Minimum herabzudrücken, mit nicht zu großen Mengen und möglichst schnell. Bei den Zerfallsprodukten begnügten wir uns mit der Isolierung der ge-

Digitized by Google

mischten tertiären Amine bzw. Sulfide und der Olefine und verzichteten auf die Isolierung des Trimethylamins bzw. Dimethylsulfids und Methylalkohols. Die Trennung des ungesättigten Zerfallsproduktes vom gesättigten Amin bzw. Sulfid richtete sich jeweils etwas nach der Natur des Ausgangsmaterials.

1. Einfluß der Kohlensäure auf den Zerfall quartärer Ammoniumbasen.

Der Einfluß der aus der Luft beim Eindampfen der wäßrigen Lösungen aufgenommenen Kohlensäure wurde am Beispiel des *n-Butyltrimethyl-ammoniumhydroxyds* $C_4H_9N.(CH_3)_3OH$, der *n-Decylverbindung* $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3OH$, der *n-Dokosylverbindung* $C_{22}H_{45}N(CH_3)_3OH$ und der Piperidiniumbase $-C_5H_{10}>N(CH_3)_2OH$ untersucht. Die Resultate im Vergleich zu den beim Fernhalten der CO_2 erhaltenen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	ohne CO_2		mit CO_2	
	unges. Verb.	ges. tertiäre Base	unges. Verb.	ges. tertiäre Base
$C_4H_9N(CH_3)_3OH$	77 %[1]	10 %	23 %	50 %
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3OH$	62	30	25	72
$C_{22}H_{45}N(CH_3)_3OH$	82	18	15,5	84,5
$C_5H_{10}N(CH_3)_2OH$	82	kaum	65	etwa 20

Die unter Mitwirkung von CO_2 erhaltenen Zahlen stellen natürlich keine konstanten Werte dar, denn sie werden je nach der Dauer des Eindampfens der Lösungen der quartären Basen an der Luft kleine Schwankungen erleiden, sie zeigen aber immerhin, wie bedeutend der Einfluß der Kohlensäure ist. Er ist verhältnismäßig am geringsten bei der Piperidiniumbase[2]) und wurde von uns früher (vgl. Einleitung) noch geringer eingeschätzt, als wir den Gehalt der Spaltbase an N-Methylpiperidin auf analytischem Wege zu ermitteln ver-

[1]) Nach den neuesten Versuchen von Ingold und Vass (a. a. O.) 79 Proc.

[2]) Noch geringer erweist er sich beim Dimethyl-α-pipekoliniumhydroxyd.

Digitized by Google

sucht hatten, statt die umständlichere im folgenden beschriebene Methode anzuwenden.

n-Butyltrimethyl-ammoniumhydroxyd. Der Destillationskolben war mit zwei mit 15-proc. Salzsäure und mit zwei mit unverdünntem Brom gefüllten Waschflaschen verbunden. Das *n-Butyldimethylamin* wurde als solches frei gemacht und destilliert, das *Butylen* als 1,2-Dibrombutan gefaßt. Die von uns in der ersten Spalte verzeichneten Werte decken sich mit den von Hanhart u. Ingold bzw. Ingold u. Vass (a. a. O.) ermittelten, die Werte der zweiten zeigen Übereinstimmung mit den von J. v. Braun früher gefundenen und mit Ergebnissen, die Herr Prof. Ingold neuerdings freundlicherweise ausgeführt und uns brieflich mitgeteilt hat.

n-Decyltrimethyl-ammoniumhydroxyd. Die Destillationsprodukte wurden in einer gekühlten Vorlage aufgefangen, ausgeäthert und das *Decyldimethylamin* mit Salzsäure ausgezogen. Das *Decylen* ist mit Ätherdampf etwas flüchtig, so daß man den Äther vorsichtig an der Kolonne abdestillieren muß. Der Kohlenwasserstoff siedet im wesentlichen bei 170—172°, enthält aber in der Regel in ganz kleiner Menge eine höher (230—240°) siedende Beimengung, die wir bei einem in größerem Maßstab ausgeführten Versuch rein fassen und als *Decylalkohol* diagnostizieren konnten:

0,1041 g Subst.: 0,2885 g CO_2, 0,1303 g H_2O.

$C_{10}H_{22}O$	Ber.	C 75,95	H 13,92
	Gef.	„ 75,61	„ 14,01.

Der Alkohol wird vermutlich direkt bei der Spaltung und zwar bei dem Teilvorgang IIa gebildet; aus Decylen durch Erhitzen mit Wasser, auch in Gegenwart alkalischer Mittel konnten wir ihn nicht synthetisieren.

Das *Dimethyldecylamin* (Siedep. 233—235°) charakterisierten wir durch sein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat vom Schmelzp. 183° und sein Jodmethylat vom Schmelzp. 191°. Das Pikrat ist ölig.

Als Belegzahlen für die Spaltung seien angeführt: a) für den CO_2-freien Versuch: 2,6 g Base und 4 g Kohlenwasserstoff aus 14,8 g Trimethyldecyl-ammoniumjodid, b) für den CO_2-Versuch: 10,5 g Base und 3 g Kohlenwasserstoff aus 22 g Trimethyldecyl-ammoniumbromid.

Dokosyl-trimethylammonium-hydroxyd $C_{22}H_{45}N(CH_3)_3OH$. Die Versuche mit diesem hochmolekularen Ammonium-

Digitized by Google

hydroxyd, die von Herrn Edwin R. Buchman ausgeführt worden sind, boten viel größere Schwierigkeiten als in den niederen Reihen. Den Ausgangspunkt bildete das Dokosylbromid $C_{22}H_{45}Br$, das sich in fast quantitativer Ausbeute durch 24-stündiges Erhitzen des Dokosylalkohols mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° gewinnen ließ.[1]) Es ist fest, in Äther, Alkohol und Aceton schwer löslich, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 44° und siedet unzersetzt unter 0,6 mm bei 225°.

0,2800 g Subst.: 0,1333 g AgBr.

$C_{22}H_{45}Br$ Ber. Br 20,56 Gef. Br 20,25.

Beim 24-stündigen Erhitzen mit überschüssigem Trimethylamin in Benzollösung auf 100° konnten wir es quantitativ in das Dokosyltrimethyl-ammoniumbromid $C_{22}H_{45}N.(CH_3)_3OBr$ verwandeln, das in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich ist und sich bei etwa 240° zersetzt.

0,1178 g Subst.: 0,0504 g AgBr.

$C_{25}H_{54}NBr$ Ber. Br 17,86 Gef. Br 18,21.

Suspendiert man das Bromid in Wasser, erwärmt auf etwa 60° und schüttelt mit etwas überschüssigem Silberoxyd, so ist in kurzer Zeit die Umwandlung in Bromsilber und quartäre Base zu Ende, man erhält aber, in noch höherem Maße als früher in der Cetylreihe[2]), eine trübe Flüssigkeit, die sich erst *langsam* beim Stehen klärt. Hebert man dann vorsichtig die klare, nur etwas bräunlich gefärbte Lösung ab — filtrieren läßt sie sich nicht — und versucht durch Aufgießen von Wasser, Umschwenken und Absitzenlassen den im feuchten Niederschlag enthaltenen Teil der quartären Base zu erfassen, so löst sich momentan Halogensilber kolloidal auf und läßt sich auch durch längeres Stehen und Erwärmen nicht sedimentieren. Wir mußten unter diesen Umständen darauf verzichten, die gesamte dem quartären Bromid entsprechende Base zu isolieren und verfuhren in der Weise, daß wir mit einem aliquoten Teil der Flüssigkeit nach dem Eindampfen die Spaltung vornahmen und die Spaltprodukte: das Dokosyldimethylamin und Dokosylen möglichst genau bestimmten. Die Operation gelingt verhältnismäßig leicht, wenn man in offener Schale auf dem Wasserbade eindampft, den seifenähnlichen Rückstand teils mechanisch, teils mit Hilfe von

[1]) Den Dokosylalkohol gewannen wir aus Erucasäure durch Verestern, Hydrierung des Äthylesters mit Ni + H_2 bei 180—200°, wobei sich in wenigen Minuten in theoretischer Ausbeute der Behensäureester bildet und Reduktion dieses letzteren mit Na + C_2H_5OH.

[2]) A. 382, 29 (1911).

Digitized by Google

wenig Wasser in einen Destillierkolben bringt und im Vakuum destilliert: das dickölige Destillat geht unter erträglichem Schäumen über. Versucht man aber die verdünnte Lösung der quartären Base durch Destillation (unter CO_2-Ausschluß) von Wasser zu befreien, so tritt das Schäumen so stark auf, daß mit äußerster Vorsicht in langwieriger Weise gearbeitet werden muß. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, von einer kleinen Trübung filtriert, das Dokosyldimethylamin mit ätherischer Salzsäure ausgefällt und aus dem ätherischen Filtrat der Kohlenwasserstoff gewonnen. Das gefällte, in Wasser sehr schwer lösliche Chlorhydrat wird auf Zusatz von Alkali gut mit Äther geschüttelt und die allmählich in den Äther gehende Base nach dem Verdunsten des Äthers isoliert.

Das *$\Delta_{1,2}$-Dokosylen* siedet unter 0,6 mm unzersetzt bei 174—178° und schmilzt nach dem Erstarren bei 41°. In Alkohol und Aceton ist es schwer, leichter in Äther und Benzol löslich.

0,1025 g Subst.: 0,3212 g CO_2, 0,1301 g H_2O.

$C_{22}H_{44}$	Ber.	C 85,71	H 14,29
	Gef.	„ 85,49	„ 14,21.

Das *Dokosyl-dimethylamin* ist auch fest, zeigt denselben Schmelzpunkt und gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das Dokosylen und destilliert unter 0,6 mm bei etwa 190°.

0,1225 g Subst.: 4,3 ccm N (16°, 770 mm).

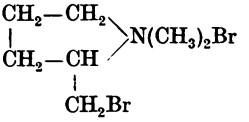
$C_{24}H_{51}N$ Ber. N 3,97 Gef. N 4,19.

Sein vorhin erwähntes *Chlorhydrat*, das sich auch in kaltem Alkohol schwer, leichter in heißem löst, schmilzt bei 180° (ber. Cl 9,10; gef. Cl 9,34), das *Pikrat* scheidet sich aus Alkohol langsam in langen Nadeln ab, die ähnlich dem Pikrat des Cetyldimethylamins relativ sehr niedrig (84°) schmelzen (ber. N 9,62; gef. N 10,04).

Als *Belegzahlen* für die Spaltung sei z. B. angeführt: a) daß bei einem Versuch ohne CO_2 1,2 g Base neben 5,6 g Kohlenwasserstoff und b) bei einem CO_2-Versuch 3,2 g Base neben 0,6 g Kohlenwasserstoff erhalten wurden. Dokosylalkohol konnten wir bei den verarbeiteten Mengen mit Sicherheit nicht nachweisen.

N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd. Pentenyldimethylamin $CH_2{=}CH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ lagert in Chloroformlösung 1 Mol. Brom quantitativ an die Doppelbindung an und das Dibromid verwandelt sich schon in der Kälte ebenso quantitativ unter intramolekularem Ringschluß in das charakteristische, in Chloroform sehr schwer lösliche, durch Äther restlos ausfällbare α-Bromomethyl-N-dimethylpyrrolidiniumbromid

Digitized by Google



vom Schmelzp. 232°.[1]) Mit Hilfe dieser Reaktion konnten wir nachweisen, daß das unter CO_2-Ausschluß aus Dimethylpiperidiniumhydroxyd entstehende basische Destillat, das so gut wie der ganzen Menge nach bei 117—118° siedet und in einer Durchschnittsausbeute von 82 Proc. gefaßt wurde, aus so gut wie reiner ungesättigter Base besteht. Wenn man im Gegensatz hierzu die aus Dimethylpiperidinium-bromid oder -jodid mit Ag_2O dargestellte Lösung der quartären Base auf dem Wasserbade in einer offenen Schale eindampft und dann destilliert, so erhält man ein basisches Destillat, das nach gutem Trocknen bei 105—118° kontinuierlich übergeht. Versetzt man es in ganz trockener Chloroform-Lösung tropfenweise mit Brom, so tritt, bevor die theoretische Menge verbraucht ist, Gelbfärbung auf. Wir setzten etwas über diesen Punkt hinaus Brom zu, saugten den schneeweißen, aus reinem quartären Bromid vom Schmelzp. 232° bestehenden Niederschlag (A) ab, fällten aus der Chloroformlösung mit Äther einen viel geringeren, weniger reinen Teil (B) aus und schüttelten die Chloroform-Äther-Lösung mit verdünnter Salzsäure (C) aus. B, das aus quartärem Bromid A und bromwasserstoffsaurem Methylpiperidin bestand[2]), wurde zur Isolierung des Methylpiperidins unter Kühlung mit Natronlauge übergossen und mit Äther ausgeschüttelt (D), der feste in Äther unlösliche Teil auf Ton gepreßt und nach der Reinigung zu A gegeben, dessen Menge auf diese Weise auf rund 65 Proc. der Theorie gebracht werden konnte. C und D zusammen verarbeitet, lieferten mit einer Ausbeute, die 16—20 Proc. betrug, reines N-Methylpiperidin, das bei 105—107° destillierte und mit Jodmethyl quantitativ das Dimethylpiperidiniumjodid vom Schmelzp. 351° bildete.

---

[1]) Willstätter, B. **33**, 365 (1900).

[2]) Der Bromwasserstoff verdankt seine Bildung natürlich in geringer Masse stattfindenden Substitutionsvorgängen.

Digitized by Google

Um auch hier eine Zahl anzuführen, sei erwähnt, daß wir z. B. aus 190 g Dimethylpiperidiniumjodid 77,5 g Spaltbase und daraus 12 g N-Methylpiperidin isolieren konnten.

2. Einfluß des Glycerinzusatzes auf den Zerfall quartärer Ammoniumbasen.

Die mit Glycerin ausgeführten Versuche wurden in der Weise bewerkstelligt, daß das durch Konzentrieren im Vakuum möglichst von Wasser befreite quartäre Hydroxyd mit dem 3—4-fachen Volumen Glycerin übergossen wurde, wobei eine klare Lösung entstand und dann die klare Flüssigkeit langsam erhitzt wurde. Erst ging noch etwas Wasser über, dann stieg das Thermometer, und bei einer Temperatur der Flüssigkeit, die bei der Butylverbindung bei etwas über 130°, bei der Decylverbindung gegen 200° und bei der Piperidiniumverbindung um 160° lag, begann unter Aufschäumen die Zersetzung und die Spaltprodukte destillierten ab. Als die Destillation nachließ, wurde langsam höher erhitzt, die Temperatur stieg zum Schluß schnell und die Operation wurde abgebrochen, als um 290° reines Glycerin überzugehen begann. Das Auffangen und die Verarbeitung der Spaltprodukte waren wie vorhin angegeben.

Als Beleg sei unter Hinweis auf die Zusammenstellung von S. 126 angeführt, daß z. B. aus 20 g $C_4H_9N(CH_3)_3Br$ 6,3 g $C_4H_9N(CH_3)_2$ und 3,8 g $C_4H_8Br_2$, aus 20 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$ 10 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2$ und 1,4 g $C_{10}H_{20}$ und endlich aus 30 g $C_5H_{10}{>}N(CH_3)_2S$ 10,5 g (= 81 Proc. d. Th.) basischen Destillats gewonnen wurde, in dem 6 g $C_6H_{10}{>}N.CH_3$ enthalten waren.

3. Einfluß des Alkalizusatzes auf den Zerfall quartärer Ammoniumbasen.

Die Versuchsanordnung war hier sehr einfach: die stark eingedickte Lösung der Base wurde im Destillierkolben mit einer konz. wäßrigen Lösung von 3—5 Mol. KOH versetzt und durch langsames Erhitzen die Spaltung herbeigeführt. Es wurde destilliert, bis im Kolben nur noch geschmolzenes Alkali zurückblieb, zur Sicherheit wurde nach dem Erkalten noch einmal zum Rückstand etwas Wasser gegeben und das Überdestillieren kurze Zeit hindurch wiederholt.

Digitized by Google

Die auf S. 128 mitgeteilten Procentzahlen seien durch folgende absolute Zahlenbeispiele belegt: 20 g $C_4H_9N(CH_3)_3Br$ ergaben 1,2 g $C_4H_9N(CH_3)_2$ und 17,5 g $C_4H_8Br_2$, 20 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$ 1,8 g $C_{10}H_{21}N.(CH_3)_2$ und 8 g $C_{10}H_{20}$. Die letzteren Zahlen blieben unverändert, als die Lösung der quartären Base an der Luft eingedampft, der Rückstand in einen Kolben gebracht und mit konz. Kali-Lösung destilliert wurde.

4. Zerfall quartärer Ammoniumbasen in verdünnter wäßriger Lösung.

Zur Spaltung der quartären Basen in verdünnter wäßriger Lösung bei höherer Temperatur bedienten wir uns eines aus widerstandsfähigem Stahl angefertigten, mit einem Rührer versehenen Autoklaven von nahezu 2 Liter Inhalt. Die Versuche wurden — und zwar mit der decylhaltigen Base $C_{10}H_{21}N.(CH_3)_3OH$ — in der Weise ausgeführt, daß die unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft hergestellte, passend verdünnte Lösung 10 Stunden lang auf 200° (wobei der Druck auf 26 Atmosphären stieg) erhitzt wurde; nach dem Abkühlen wurden Olefin und tertiäre Base ausgeäthert, die noch stark basisch reagierende Flüssigkeit, die nur wenig bräunlich gefärbt war, mit HBr schwach angesäuert, eingedampft und das zurückbleibende, dem unzersetzten quartären Hydroxyd entsprechende quartäre Bromid durch Umkrystallisieren gereinigt.

Während im zersetzten Teil des Hydroxyds das Verhältnis des Decylens zum Decyldimethylamin, wie aus den auf S. 127 mitgeteilten Zahlen hervorgeht, ein konstantes, von der Verdünnung unabhängiges war, zeigte sich, daß die absolute Menge des gespaltenen Teils von kleiner zu größerer Verdünnung abnahm und zwar so, daß in 16-proc. Lösung nach 10 Stunden nur etwas über 19 Proc., in 8-proc. 23 Proc., in 6-proc. 31,2 Proc., in 4-proc. 51,5 Proc. und endlich in 2-proc. 73 Proc. ungespalten zurückblieben. An Belegzahlen seien die folgenden angeführt:

16 Proc.: 73,11 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3J$ gaben 9 g $C_{10}H_{20}$, 20,1 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2$ und 12 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$.

8	„	: 31 g $C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	gaben	entspr.:	4,3,	9,9	und	6,8 g.
6	„	: 23,2 g	„	„	„ : 2,7,	6,4	„	7,4 g.
4	„	: 31 g	„	„	„ : 1,25,	2,9	„	8,0 g.
2	„	: 20 g	„	„	„ : 0,80,	1,86	„	14,6 g.

Digitized by Google

5. Versuche mit Sulfoniumbasen.

Die in der Reihe von Sulfoniumbasen neben der Phenyläthylverbindung $C_6H_5CH_2CH_2.S(CH_3)_2OH$ von uns untersuchten zwei Basen waren so gewählt, daß die eine — $C_{10}H_{21}S(CH_3)_2OH$ — sich den Untersuchungen in der Stickstoffreihe anschloß, während die andere — $C_6H_{13}S(CH_3)_2OH$ — noch so hochmolekular war, daß sie die Möglichkeit einer exakten Bestimmung von Olefin neben gemischtem Sulfid gab.

n-Hexyldimethyl-sulfoniumhydroxyd. Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden n-Hexylmercaptans $C_6H_{13}SH$ wählten wir den von uns früher in vielen Fällen als besonders geeignet erkannten Weg, der über ein *Dithiourethan* führt. n-Hexylbromid und dithiocarbaminsaures Ammonium $NH_2.CS.S.NH_4$ setzen sich in Gegenwart von Alkohol bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schnell unter Bildung von farblosem Ammoniumbromid um. Durch Wasserzusatz wird der Hexylester der Dithiocarbaminsäure $NH_2.CS.S.C_6H_{13}$ als schnell erstarrendes Öl gefällt. Man nimmt in Äther auf, trocknet mit Na_2SO_4, verdampft den Äther, löst den zum größten Teil krystallisierten Rückstand in heißem Petroläther und kühlt gut ab: beim Erkalten scheidet sich das geschwefelte Urethan in farblosen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 50° ab. Ausbeute 85 Proc.

0,1533 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 761 mm).
$C_7H_{15}NS_2$ Ber. N 7,91 Gef. N 8,19.

Beim Übergießen mit wäßrigem KOH (3 Mol.) löst sich das Urethan schon in der Kälte auf. Die Lösung wurde, um das Molekül zu spalten, eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, angesäuert, das abgeschiedene farblose Öl in Äther aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Bei 152—153° ging mit fast 90 Proc. Ausbeute ohne Vor- und Nachlauf das analysenreine *n-Hexylmercaptan* über, das schon vor langer Zeit Pelouze und Cahours[1]) aus $C_6H_{13}Br$ und KSH mit dem Siedep. 145—148° erhalten hatten.

Beim halbstündigen Erwärmen mit einer Lösung von

[1]) A. 124, 291 (1862).

Digitized by Google

1 Atom Na in CH_3OH und 1 Mol. CH_3J wird fast quantitativ das *Hexylmethylsulfid* gebildet. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Überdestillieren — der Siedepunkt liegt unter 15 mm, konstant bei 61—62° — stellt es eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmen Geruch dar.

0,1144 g Subst.: 0,2663 g CO_2, 0,1246 g H_2O.

$C_7H_{16}S$	Ber.	C 63,64	H 12,12
	Gef.	„ 63,48	„ 12,18.

Mit JCH_3 vereinigt es sich in der Kälte allmählich unter Festwerden der Flüssigkeit zu dem in Wasser und Alkohol leicht löslichen *Hexyldimethyl-sulfoniumjodid*, das aus Alkohol mit Äther in fast farblosen glänzenden Kryställchen vom Schmelzp. 68° abgeschieden wird.

0,2868 g Subst.: 0,2451 g AgJ.

$C_8H_{19}NJS$	Ber.	J 46,35	Gef.	J 46,20.

Mit dem Hexyldimethyl-sulfoniumhydroxyd wurden zwei Zerfallsversuche ausgeführt:

a) 18,2 g Jodid wurden mit Ag_2O in der üblichen Weise in das Hydroxyd verwandelt, dessen wäßrige Lösung unter CO_2-Ausschluß im Vakuum möglichst vollständig eingedampft, der zähflüssige fast geruchlose Rückstand in Glycerin (30 ccm) gelöst und wie auf S. 135 beschrieben unter gewöhnlichem Druck langsam überdestilliert. Das nach Dimethylsulfid riechende etwas trübe Destillat wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert, wobei zwischen 65 und 70° 0,4 g (7,2 Proc. d. Th.) *Hexylen* und zwischen 170 und 172° ohne Rückstand 7,4 g (85,5 Proc.) *Methylhexylsulfid* übergingen. Der Kohlenwasserstoff wurde zur Identifizierung unter Eiskühlung tropfenweise mit Brom versetzt und in das bekannte *1,2-Dibromhexan* vom Siedep. 83—85° unter 15 mm übergeführt.

b) 27,4 g Jodid wurden mit Ag_2O entjodet, die Lösung im Vakuum möglichst stark eingeengt, mit einer 50-proc. Lösung von 23 g (4 Mol) KOH versetzt und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Das Destillat enthielt ein Öl, das nach dem Trocknen über Na_2SO_4 1,6 g (= 19,0 Proc.) *Hexen* vom Siedepunkt 65—70° und 10,2 g (= 77,5 Proc.) *Methylhexylsulfid* vom Siedep. 170—172° lieferte.

Digitized by Google

n-Decyldimethyl-sulfoniumhydroxyd. — Das noch unbekannte n-Decylmercaptan wurde wie in der Hexylreihe gewonnen. Die Umsetzung des n-Decylbromids mit Ammoniumdithiocarbamat, die etwas träger verläuft und ein längeres (etwa einstündiges) Erhitzen auf dem Wasserbade verlangt, liefert das *Dithiourethan* $NH_2.CS.S.C_{10}H_{21}$ beim Ausfällen mit Wasser farblos und fest. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Schuppen vom Schmelzp. 76°. Die Ausbeute beträgt annähernd 80 Proc.

0,2281 g Subst.: 11,5 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{11}H_{23}NS_2$ Ber. N 6,01 Gef. N 5,97.

Das durch Spaltung mit wäßrigem Alkali gewonnene *Mercaptan* der normalen *Decylreihe* siedet unter 13 mm bei 114—115°, ist farblos und besitzt nur ganz schwachen Geruch. Die Geruchsverhältnisse liegen also in der Mercaptanreihe ganz ähnlich wie bei den Thioglykolen[1]), wo der unangenehme starke Geruch der Anfangsglieder sich erst beim Dekamethylenthioglykol $HS(CH_2)_{10}SH$ fast restlos verliert.

0,1080 g Subst.: 0,2726 g CO_2, 0,1218 g H_2O.

$C_{10}H_{22}S$ Ber. C 68,97 H 12,65
Gef. „ 68,86 „ 12,62.

Mit Natriummethylat und Jodmethyl läßt sich das Decylmercaptan fast quantitativ in das *n-Decylmethylsulfid* überführen, das auch nur ganz schwachen, nicht unangenehmen Geruch besitzt und unter 13 mm bei 125° konstant siedet.

0,1128 g Subst.: 0,2886 g CO_2, 0,1286 g H_2O.

$C_{11}H_{24}S$ Ber. C 70,21 H 12,76
Gef. „ 69,81 „ 12,76.

Es vereinigt sich beim Stehen mit Jodmethyl in gut verschlossenem Gefäß langsam in festes *Decyldimethyl-sulfoniumjodid*, das sich ungemein hygroskopisch erweist. Zur Reinigung wurde die Masse mit trocknem Äther zerrieben, in Chloroform gelöst, mit Äther ausgefällt und über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

---

[1]) J. v. Braun, B. 42, 4568 (1909).

Digitized by Google

0,2652 g Subst.: 0,1869 g AgJ.

$C_{12}H_{27}JS$ Ber. J 38,48 Gef. J 38,10.

Zur Untersuchung der Spaltungsvorgänge wurden mit je 4,2 g Jodid drei Versuche ausgeführt:

a) Die mit Ag_2O unter CO_2-Ausschluß hergestellte Lösung der Sulfoniumbase wurde im Vakuum eingedampft und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das vom Öl durchsetzte, stark nach Dimethylsulfid riechende Destillat wurde ausgeäthert, mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther vorsichtig an der Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, wobei unter 17 mm 1. eine Fraktion 70—130° (Hauptmenge 70—80°) in einer Menge von 0,4 g und 2. eine Fraktion 130—140° ohne Hinterlassung eines Rückstandes in einer Menge von 1,7 g erhalten wurden. Fraktion 1 ergab bei der Analyse 84,16 C und 14,39 H, Fraktion 2 71,71 C, 13,30 H und 16,21 S, während sich für $C_{10}H_{20}$ 85,71 C und 14,29 H, für $C_{10}H_{21}S.CH_3$ 70,21 C, 12,77 H und 17,02 S berechnen. Man findet durch Umrechnung, daß im Destillat im ganzen 0,39 g *Decylen* (= 21,5 Proc. d. Th.) und 1,71 g *Methyldecylsulfid* (= 68,5 Proc.) enthalten sein müssen.

b) Die mit Ag_2O dargestellte und gleichfalls unter CO_2-Ausschluß eingedampfte Lösung der Base wurde nach Zusatz von Glycerin wie auf S. 135 destilliert. Das Destillat (2,4 g) ging unter 16 mm fast konstant bei 130—133° über und lieferte bei der Analyse 70,74 C und 12,98 H, woraus sich die Gegenwart von 0,05 g (= 3 Proc.) *Decylen* und 2,35 g (= 94,0 Proc.) *Methyldecylsulfid* errechnet.

c) Die wie unter a dargestellte im Vakuum stark konz. Lösung der Ammoniumbase wurde mit 50-proc. Kalilauge versetzt und destilliert. Das Destillat lieferte 1. einen Vorlauf (0,1 g) von 70—120° (13 mm) mit 86,04 C und 14,31 H, 2. eine Hauptfraktion (2 g) von 120—140° mit 73,20 C, 12,78 H und 14,63 S. Daraus findet man für das Destillat die Gegenwart von 0,5 g (= 27 Proc.) *Decylen* und 1,6 g (= 64 Proc.) *Methyldecylsulfid.*

Phenyläthyldimethyl-sulfoniumhydroxyd $C_6H_5CH_2CH_2.S(CH_3)_2OH$. Das durch frühere Versuche des einen von uns[1]) bekannte *Phenyläthylmercaptan* läßt sich mit $NaOCH_3$ und JCH_3 glatt in den Methyläther, eine farblose nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 111° unter 12 mm überführen.

0,0934 g Subst.: 0,2439 g CO_2, 0,0671 g H_2O.

$C_9H_{12}S$ Ber. C 71,05 H 7,90

Gef. „ 71,22 „ 8,04.

[1]) J. v. Braun, B. 45, 1563 (1912).

Digitized by Google

Das *Phenyläthyl-methyl-sulfid* verbindet sich mit JCH_3 beim 24-stündigen Stehen fast quantitativ zum festen quartären Jodid, das sich ziemlich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol löst und nach dem Umkrystallisieren bei 130° unter Zersetzung schmilzt.

0,2347 g Subst.: 0,1889 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NJS$ Ber. J 43,20 Gef. J 43,50.

Entjodet man die wäßrige Lösung mit Ag_2O und dampft das Filtrat unter Atmosphärendruck ein, so beginnt schon in der verdünnten Lösung ein Zerfall und das Destillat zeigt von Anfang an eine Trübung. Untersucht man nach beendeter Destillation das erhaltene Öl, so erweist es sich schwefelfrei und geht unter Hinterlassung von etwas Polymerisat bei 144° als reines *Styrol* über.

6. Versuche in der Selenreihe.

Leitet man aus Aluminiumselenid und verdünnter HCl entwickelten Selenwasserstoff in eine wäßrig-alkoholische Natriumhydroxyd-Lösung bis zur Bildung von Natriumhydroselenid ein und setzt $C_{10}H_{21}Br$ (1 Mol) zu[1]), so scheidet sich nach kurzem Stehen in der Kälte ein gelbes Öl ab. Man erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade, gießt in viel Wasser, äthert aus, trocknet und destilliert im Vakuum, wobei fast ohne Vorlauf etwa $^3/_4$ bei 128—129° (13 mm) farblos als reines *Decylselenmercaptan* $C_{10}H_{21}SeH$ übergehen. Im Kolben bleiben rund 25 Proc. als dickes gelbes höher siedendes Öl (vermutlich Di-decylselenid) zurück. Das Decylhydroselenid, welches einen unangenehmen Geruch nach verbrannten Haaren besitzt und sich an der Luft schnell unter Gelbfärbung verändert, setzt sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von 1 Mol. Alkali mit Jodmethyl sehr langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen um. Das nach Eintritt neutraler Reaktion und Absaugen des Alkohols im Vakuum auf Zusatz von Wasser ausfallende gelbe Öl geht fast restlos in Äther, destilliert unter

[1]) Die Operationen müssen alle in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden.

Digitized by Google

14 mm der Hauptsache nach bei 137—138° und erstarrt in Eis fast restlos zu einer farblosen, bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Krystallmasse des Decylmethylselenids $C_{10}H_{21}SeCH_3$. Mit Jodmethyl vereinigt sich dieses nur langsam zu einer in Äther unlöslichen, auch in Wasser und Alkohol schwer löslichen, dickölligen Masse, in der eine Anzahl kleiner farbloser Kryställchen sichtbar ist. Versucht man in möglichst gelinder Wärme in Alkohol zu lösen und mit Äther auszufällen, so erhält man einen teils öligen, teils krystallisierten Niederschlag. Der letztere zeigte nach mechanischer Abtrennung und nochmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther den Zersetzungs-Punkt 173° und erwies sich als Trimethylselenoniumjodid $(CH_3)_3SeJ$.

0,2027 g Subst.: 0,1888 g AgJ.

C_3H_9JSe Ber. J 50,6 Gef. J 50,35.

Die bei quartären Ammoniumsalzen nur selten auftretende Dismutation, die auf einer leicht erfolgenden Dissoziation beruht[1]), scheint also für Selenoniumverbindungen, als Zeichen ihres durch die metallischere Natur des Selens bedingten viel weniger festen Gefüges, charakteristischer zu sein und es ist unter diesen Umständen wenig wahrscheinlich, daß es in der Selenreihe gelingen wird, die Frage des Zerfalls der quartären Hydroxyde einer exakten Untersuchung zu unterziehen.

[1]) Vgl. Wedekind, Ber. 35, 766, 1075 (1902); J. v. Braun, Ber. 41, 2130 (1908).

Digitized by Google

Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus organischer Substanzen;

von *C. Weygand.*

Mit 4 Figuren im Text.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmacie der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 18. April 1929.)

I. Über spezifische Impfwirkung bei polymorphen Formen in der Chalkonreihe.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über *Beziehungen zwischen Polymorphismus und Äthylen-Stereomerie*[1]) wurde unter der Überschrift „Bemerkung über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Krystallhabitus" darauf hingewiesen, daß man bei dem Aufsuchen derartiger Zusammenhänge zwischen strukturchemisch verwandten organischen Verbindungen die sogenannte *Korrespondenz-Beziehung* zu berücksichtigen habe. Im folgenden wird mitgeteilt, wie sich dieser Gedanke experimentell durchführen läßt.

Es erschien nachträglich unwahrscheinlich, daß er nicht schon früher ausgesprochen worden sein sollte, obwohl sich in der organischen Fachliteratur keine deutlichen Hinweise darauf fanden. Doch hat P. Groth[2]) sogar bereits den naheliegenden Ausdruck „korrespondierende Zustände" gebraucht und W. Nernst und A. Hesse[3]) wiesen schon vor 36 Jahren darauf hin, daß beim Vergleich von Schmelzpunkten die *Vorfrage* entschieden werden müsse, welche Modifikationen die vergleichbaren wären. Über diese theoretischen Überlegungen hinaus scheint jedoch das wichtige Problem bis in die neueste Zeit hinein nicht gediehen zu sein.

Die Möglichkeit, die *Vorfrage* in vielen Fällen eindeutig zu entscheiden und damit u. a. zu rationellen, in manchen Fällen auch zahlenmäßig angenähert faßbaren Schmelzpunktsbeziehungen zu kommen, ist in der *Isomorphiebeziehung*

[1]) B. 62, 562 (1929).

[2]) Elemente der phys. u. chem. Krystallographie, 1921, S. 318 (München u. Berlin).

[3]) Siede- und Schmelzpunkt, 1893, S. 106 (Braunschweig).

Digitized by Google

korrespondierender Formen zueinander aufgefunden worden, wozu der folgende Grundversuch geführt hat:

Der Schmelzpunkt des p'-Äthylchalkons liegt bei 61,5°, der der stabilen Form des p'-Methylchalkons bei 74,5°; die Erstarrungs-Mechanismen (E.-M.) der beiden Substanzen sind grundverschieden. Es wurde schon früher vermutet, daß zu dem Äthylderivat als eigentliches Homologes[1]) bzw. als korrespondierende Modifikation[2]) nicht die obige, sondern eine metastabile Form des Methylderivats[3]) (III, β) vom Schmelzpunkt 55,5° gehöre. Die E.-M. der beiden Formen waren in der Tat deutlich verwandt, wenn auch nicht völlig identisch. Nach der Auffindung der Modifikation VI (Schmelzp. 48°) des Methylderivats wurde erkannt, daß die Abweichungen, die der E.-M. des Äthyl-chalkons von dem des Methyl-chalkons III zeigte, das erstere jener Form VI deutlich annäherten. Die Modifikationen III und VI gehören im *p'-Methyl-chalkon-System*[3]) als „variante Formen" engstens zusammen.

Nun wurde die unterkühlte Schmelze des *p'-Methyl*chalkons mit einer Spur des festen *p'-Äthyl*chalkons, unter Vermeidung jeglicher Reibung, in Berührung gebracht. Andererseits wurde die unterkühlte Schmelze des *p'-Äthyl*chalkons nacheinander in der gleichen Weise mit Partikeln aller 7 *Hauptformen* des *p'-Methyl*chalkons in Berührung gebracht.

Es zeigte sich, daß die p'-Methylchalkonschmelze in Berührung mit dem festen p'-Äthylchalkon augenblicklich zur Modifikation VI zu erstarren beginnt, die Äthylchalkonschmelze andererseits wird allein von dem festen p'-Methylchalkon VI, sonst aber von keiner der anderen 6 Hauptformen, zum sofortigen Erstarren angeregt. Die Erstarrungsprodukte und ihr E.-M. weichen in keinem einzigen Punkt vom üblichen ab. Daraus ist zu schließen, daß das *p'-Äthylchalkon die korrespondierende Form der Modifikation VI des p'-Methylchalkons* sein muß, daß es aber in gewissen Punkten

[1]) C. Weygand und A. Matthes, A. 449, 52 (1926).

[2]) B. 62, 562 (1929).

[3]) Über die Bezeichnung der p'-Methylchalkon-Modifikationen vgl. A. 469, 230 (1929). Übersicht: Tab. 1, S. 29 (diese Arbeit).

Digitized by Google

sich dem p'-Methylchalkon III, der *varianten* Form von VI, deutlich nähert.

Es zeigte sich ferner, daß auch das p,p'-Dimethyl-chalkon die p'-Äthylchalkonschmelze animpft, und zwar zu der einen einzigen Form vom Schmelzp. 61,5°, in der diese Substanz bekannt ist, die *p'-Methyl*-chalkonschmelze aber je nach den Umständen (näheres darüber wird unten mitgeteilt) zu den Formen III, VI und VII.

Überraschenderweise[1]) wird die Schmelze des *p'-n-Propyl*-chalkons, das im E.-M. dem *p'-Äthyl*chalkon an sich nahe steht, am meisten aber dem *p'-Methyl*chalkon VI ähnelt, weder vom einen noch vom anderen Verwandten angeimpft, und ebensowenig regt die feste Substanz deren unterkühlte Schmelzen zur Erstarrung an. Zwischen dem Methyl- und Äthylderivat herrscht also, entgegen der gewöhnlichen Annahme, engere Verwandtschaft als zwischen dem Äthyl- und n-Propylderivat.

Alsbald wurde danach gefunden, daß ganz analoge und streng systematische Beziehungen zwischen größeren Gruppen von durch einfache oder mehrfache Substitution auseinander hervorgehenden Stoffen bestehen, und es scheint, als ob die vor mehr als 50 Jahren von P. Groth entdeckte *Morphotropie* der organischen Substanz jetzt, unter Berücksichtigung der vorgeschlagenen Begriffe der *korrespondierenden* und der *varianten Modifikationen* eine neue Bedeutung für die organische Formenlehre, zunächst in einer der Hauptprovinzen des Polymorphismus, der Chalkon-Familie, bekommen würde.

II. Über Beziehungen zwischen Strukturisomerie (Tautomerie) und Polymorphismus.

Den Ausgangspunkt für die Entdeckung der im dritten Abschnitt geschilderten systematischen Beziehungen zwischen zahlreichen Chalkonderivaten bildeten die folgenden Überlegungen und Versuche:

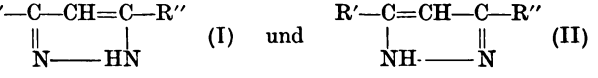
So wie es einerseits zahlreiche „überzählige Isomere"

[1]) **Anmerkung bei der Korrektur: Eine Erklärung dieses, wie sich zeigte, im Grunde nicht mehr überraschenden Umstandes wird demnächst an anderer Stelle gegeben werden.**

Digitized by Google

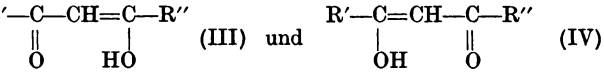
gibt, für welche Struktur- und Stereochemie keine Symbole zur Verfügung stellen, so fehlen andererseits Formen, die nach der klassischen Isomerielehre an sich zu erwarten gewesen wären. Daß z. B. die Zahl der *Äthylenstereomeren*, verglichen mit der Zahl der *Äthylenderivate* erstaunlich gering ist, hat schon manchen Isomerieforscher nachdenklich gemacht. Im Gebiet der Strukturisomerie sind die *unerfüllten Isomerieprognosen* weniger zahlreich.

Eines der am längsten bekannten Beispiele dafür bilden die *Pyrazole* vom Typus



(I) und (II)

die niemals in den zwei vorauszusehenden isomeren Formen (I) und (II), sondern stets nur in einer einzigen auftreten. Ich hatte vor einiger Zeit[1]) auf Grund eines eingehenden Experimentalstudiums die Strukturisomerie (Tautomerie) der Keto-Enole aus unsymmetrischen 1,3-Diketonen deshalb zu der obigen Tautomerie der Pyrazole in Parallele gesetzt, weil einmal rein formal die entsprechenden Formelbilder eine vollständige Analogie miteinander zeigen, wenn man sie in kongruenter Lagerung aufzeichnet:



(III) und (IV)

und weil andererseits auch diese beiden isomeren Formentypen weder sicher isoliert, noch auch den im festen Zustande völlig einheitlich erscheinenden, aber tautomer reagierenden Substanzen eine der beiden obigen Konstitutionsformeln zugewiesen werden konnte.

Nachdem kürzlich[2]) gefunden worden war, daß zwischen *Äthylenstereomerie* und *Polymorphismus* deutliche Übergänge bestehen, lag die Vermutung nahe, es könnten auch die labilen Strukturisomeren vom obigen Typus sich unter Umständen verhalten wie polymorphe Formen, und es wäre *deshalb* bei den üblichen Operationen in Lösung stets nur eine, die stabilste Enolform, erhalten worden. Polymorphismus bei β-Oxy-

[1]) A. **459**, 99 (1927). [2]) A. a. O.

Digitized by Google

chalkonen vom Typus (III, IV) war von mir[1]) beim Dibenzoylmethan und beim p-Bromdibenzoylmethan, beim ersteren unabhängig auch von Ch. Dufraisse[2]) bereits aufgefunden worden. Beim p-Bromdibenzoylmethan zeigten die beiden Formen Mischschmelzpunkte, der Charakter der Umwandlung war entmischungsartig [Chemischer Polymorphismus 3 II des neuen Polymorphie-Schematismus von K. Schaum].[3])

Trotzdem hatte ich mich vorläufig nicht entschließen können, die beiden Formen als *Enolstrukturisomere* zu deuten, weil ja ähnliches, wenn auch ohne Schmelzpunktsbeeinflussung, beim Dibenzoylmethan-enol selbst vorlag, bei dem die beiden verschiedenen Struktur-isomeren nicht existieren können.

Beim erneuten Studium des p-Methyl-dibenzoylmethanenols[4]) nach der Deckglas-Methode[5]) zeigte sich jetzt, daß auch diese Substanz in mehreren polymorphen Formen auftritt:

An der unterkühlten Schmelze erscheint bevorzugt, mit relativ hoher Keimzahl eine neue, metastabile Form vom Schmelzp. 64°, die in regelmäßigen Sphärolithen wächst und von der ebenfalls sphärolitisch aber schneller wachsenden, breitere, regelmäßige Radialfasern bildenden bekannten[4]) 84°-Form ziemlich rasch aufgezehrt wird. Die beiden Formen stehen in unmittelbarer Parallele zu den p'-Methylchalkonen II und III bzw. VI vom Schmelzp. 56,5 und 55,5 bzw. 48°.

Das Enol vom Schmelzp. 84° ähnelt im Erstarrungsmechanismus sowohl wie in den Polarisationstönen sehr deutlich dem p-'Methylchalkon II, es erscheint wie dieses zwar selten aber doch auch spontan im Innern der Schmelze und zeigt keine Unterformen.

Das Enol vom Schmelzp. 64° ist nicht mit einem der beiden p'-Methylchalkone III und VI allein zu vergleichen, es zeigt zu den beiden „varianten" Formen Beziehungen.

Das 64-Enol kann wie p'-Methylchalkon VI je nach der Erstarrungstemperatur in zwei Arten wachsen: vom Zentrum aus erscheinen zunächst breite, klare, meist grau, oft aber auch bunt polarisierende Flächen, die

[1]) B. **60**, 2428 (1927).
[2]) A. ch. [X] **6**, 303 (1926).
[3]) A. **462**, 199 (1928).
[4]) A. **459**, 111 (1927).
[5]) A. **409**, 248 (1929).

Digitized by Google

bei mäßiger Wärme weiter wachsen, bei Zimmertemperatur aber an der ganzen Front bald in eine — nunmehr ähnlich wie p-Methylchalkon III — opake, kompliziert aufgebaute Phase übergehen; die klaren Flächen werden später ebenso wie bei p'-Methylchalkon VI durch eine Unterform, aber schneller als bei diesem, getrübt. In Berührung mit der opaken Phase geht oft eine regelrechte Trübungsfront durch die klaren Elemente hindurch.

Die Metamorphose 64° → 84° ähnelt dem Charakter nach der Metamorphose III → II, der Geschwindigkeit nach mehr der Umwandlung VI → II beim p'-Methylchalkon.

Die Krystallisations- und die Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden Paare sind ebenfalls deutlich mit den beim p'-Methylchalkon II und VI beobachteten vergleichbar:

p'-Methylchalkon II	Enol 84	p'-Methylchalkon VI	Enol 64
K.-G. (20°) 40	210	4	16 μ/sec.

K.-G. II : K.-G. VI beim p'-Methylchalkon: 10,
K.-G. 84 : K.-G. 64 beim Enol: 13.
U.-G. (20°) der Metamorphose p'-Methylchalkon II → VI: 0,067 μ/sec.
„ „ „ „ Enol 64 → 84: 0,36 μ/sec.
K.-G. = Krystallisationsgeschwindigkeit;
U.-G. = Umwandlungsgeschwindigkeit.

Es entspricht sogar qualitativ der K.G.-U.-G.-Regel[1]), daß die U.-G. bei den *Enolen* größer ist als bei den p'-Methylchalkonen.

Nach alledem sind die beiden Polymorphen-Paare unbedenklich als *korrespondierende* Paare der beiden *Polymorphen-Systeme* zu bezeichnen. Die Erfahrungen beim p'-Methyl- und p'-Äthylchalkon legten die Prüfung auf die gegenseitige Impfwirkung nahe; der Versuch ergab, daß

Enol 84 und p'-Methylchalkon II
Enol 64 und p'-Methylchalkon III

sich untereinander gegenseitig animpfen. Es liegt also hier ein Fall von monotropem Isodimorphismus vor, wie er bei organischen Substanzen in dieser Form noch nicht beobachtet worden ist. Bei den von P. Groth[2]) angeführten Iso-tri- und Iso-tetramorphie-Fällen bei halogen-substituierten Benzolsulfosäuren-halogeniden handelt es sich um die isomorphe

[1]) A. 469, 244 (1929). [2]) A. a. O. S. 326/27.

Digitized by Google

Vertretung von Chlor, Brom und Jod, also nicht um eine spezifisch organische Molekülvariation.

Interessant und wichtig ist es dabei, daß die Isomorphiebeziehung nur zwischen Enol 64 und p'-Methylchalkon III, nicht aber zwischen dem ersteren und dem varianten Glied p'-Methylchalkon VI besteht, obgleich im übrigen die formale Verwandtschaft zu diesem deutlich ist. Etwas ähnliches liegt umgekehrt zwischen p'-Äthylchalkon und p'-Methylchalkon III und VI vor (s. o.).

Vergleicht man nun das Formelbild des *p'-Methylchalkons* (V) mit den Symbolen der beiden desmotropen p-Methyldibenzoylmethan-enole (VII und (VIII), so erkennt man sofort, daß dem p'-Methylchalkon das *B-Enol*[1]) weit näher steht als das *T-Enol*, dem umgekehrt wiederum das p-Methylchalkon besser entspricht.

$CH_3.C_6H_4.CO.CH : CH.C_6H_5$ (V),
$C_6H_5.CO.CH : CH.C_6H_4.CH_3$ (VI),
$CH_3.C_6H_4.CO.CH : C(OH).C_6H_5$ (VII), B-Enol,
$C_6H_5.CO.CH : C(OH).C_6H_4.CH_3$ (VIII), T-Enol.

Während nun zwischen den 7 Hauptformen des p'-Methylchalkons und den insgesamt bisher 4 Formen des p-Methylchalkons keinerlei Impfakte beobachtet werden können und auch wegen des immerhin verschiedenen Molekülbaues nicht zu erwarten waren (vgl. u.), könnten solche Impfakte zwischen den *p-Methylchalkonformen* und dem *Enol* dann erwartet werden, wenn in der Enolschmelze nicht nur Moleküle des B-Enols, sondern auch solche des T-Enols vorhanden wären, was aus chemischen Gründen früher für möglich angesehen worden war.[2]) Das ist in der Tat der Fall:

Das metastabile p-Methylchalkon vom Schmelzp. 91° impft die Enolschmelze zu einer *neuen, metastabilen Form vom* Schmelzp. 42° *an*, die sowohl vom 64- als auch vom 84-Enol aufgezehrt wird.

Das neue 42-Enol wächst sehr langsam, mit breiten Flächen und stellenweise leuchtend bunten Polarisationstönen und impft die Schmelze des p-Methylchalkons wiederum zur selben Form an, aus der es ent-

[1]) B-Enol = Benzoyl-Enol, T-Enol = Toluyl-Enol.
[2]) A. a. O.

Digitized by Google

steht. Freiwillig ist es in der Enol-Schmelze bisher niemals aufgetreten. — Seine charakteristischen Daten sind diese:

K.-G. (20°): 4,6 μ/sec; U.-G. 42 —> 64°: 4,2 μ/sec; U.-G. 42 —> 84°: größer als die K.-G. von Enol 42 [vgl. Metamorphose I^6 beim p'-Methyl-chalkon].[1])

Die stabile p-Methyl-chalkonform vom Schmelzp. 96,5° ist auf die Enolschmelze bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung, sie löst sich sogar darin partiell auf. Kühlt man jetzt ab, so erscheint wieder das metastabile 42-Enol, doch sicher nur deshalb, weil beim Abkühlen, wie stets spontan, das metastabile 91-p-Methyl-chalkon aus der bei Zimmertemperatur entstandenen Lösung anschießt, so wie auch in der Schmelze die stabile Form nur bei höherer Temperatur ungestört zu wachsen vermag, da bei tieferer direkt aus der Front allenthalben die metastabile, bedeutend schneller wachsende 91-Form hervorbricht, die bei Zimmertemperatur anscheinend unbegrenzt neben der stabilen beständig ist.

Da sich die Schmelzen des p-Methyl-dibenzoylmethans ebenso wie die des p'-Methyl-chalkons durch längeres Erhitzen leicht keimfrei machen lassen, kann man durch An- und Überimpfen völlig reine Präparate des 42-Enols gewinnen, die dann sehr lange haltbar sind.

Einige Male trat dabei spontan eine noch um — schätzungsweise — etwa 4° tiefer, also bei etwa 38° schmelzende, nicht bunt sondern grau polarisierende Modifikation auf, die sich zum 42-Enol höchstwahrscheinlich genau so verhält, wie das 86-p-Methylchalkon[2]) zur 91-Form. Wenn es vorläufig nicht gelungen ist, sie durch Animpfen der Enolschmelze mit Partikeln der 86-Form des p-Methylchalkons direkt zu erzeugen, so liegt das wahrscheinlich nur daran, daß es kaum gelingt, diese 86-Form frei von der benachbarten 91-Form zu übertragen.

Für das 38-Enol und das 86-p-Methylchalkon ist es charakteristisch, daß sie — soweit sich feststellen ließ — von den benachbarten Formen 42 bzw. 91 nicht oder nur sehr langsam aufgezehrt werden.

Sehr instruktiv lassen sich diese und andere Impfversuche in folgender Weise ausführen:

An eine Kante des Enol-präparates bringt man eine kleine Menge (0,2 mg) des p-Methylchalkons, schmilzt das Ganze vollkommen auf, wobei der Tropfen der Fremdsubstanz sich ganz von allein an der Kante

[1]) A. 469, 246 (1929).

[2]) Vgl. den Versuchsteil.

Digitized by Google

entlang und ein Stück ins Innere hineinzieht, und läßt nun abkühlen. Aus der Schmelze krystallisiert regelmäßig, wie man ohne weiteres am E.-M. beobachtet, die 91-Form des p-Methyl-chalkons, und nachdem dessen Front zum Stillstand gekommen ist, strahlen sehr bald die Nadeln und sonstigen Aggregate des 42-Enols davon aus. Ich bezeichne diese besonders einleuchtende Methode als „Schmelz-impf-Versuch".

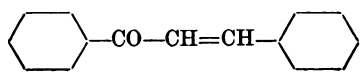
Nach alledem wäre zu schließen, daß *die beiden hochschmelzenden Formen* des p-Methyldibenzoylmethans, die den p'-Methylchalkonen II und III korrespondieren, *polymorphe Modifikationen des B-Enols*, *die beiden tiefschmelzenden* aber, die dem 91- und dem 86-p-Methylchalkon korrespondieren, ganz analog *polymorphe Formen des desmotropen T-Enols darstellen.*

Ehe auf diese Folgerung näher eingegangen wird, mögen aber zunächst die Ergebnisse geschildert werden, die man bei dem Versuch erhält, die Korrespondenzbeziehungen zwischen möglichst vielen durch einfache und mehrfache Substitutionsakte auseinander hervorgehenden Chalkonderivaten zu ermitteln. Dabei soll die Fiktion gemacht werden, daß die beiden desmotropen p-Methyldibenzoylmethan-enole in der Tat regelrechte Strukturisomere wären.

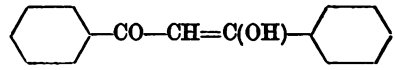
III. Systematische Beziehungen zwischen den polymorphen Formen von Chalkonen, β-Oxychalkonen, α-Bromchalkonen und β-Äthoxychalkonen.

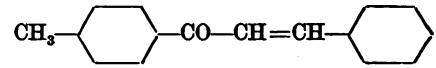
Problemstellung: eine größere Anzahl von verschiedenen Chalkonderivaten, deren Strukturformeln als feststehend angenommen werden (und es bis auf die der beiden Keto-Enole auch sind), werden miteinander kombiniert, insbesondere wird überlegt, innerhalb welcher der einzelnen Molekülpaare die formale innere Verwandtschaft am größten und innerhalb welcher sie am kleinsten sein sollte. Die aus ganz allgemeinen Vorstellungen entwickelten Schlüsse werden danach an der Erfahrung geprüft.

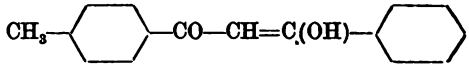
Es handelt sich zunächst um die folgenden sechs Substanzen:

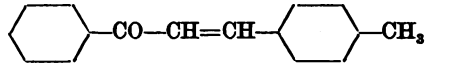
1. **Chalkon** 

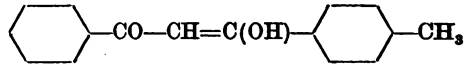
Digitized by Google

2. β-Oxychalkon 

3. p'-Methyl-chalkon 

4. p'-Methyl-β-oxychalkon 

5. p-Methyl-chalkon 

6. p-Methyl-β-oxychalkon 

Die vorkommenden Variationen sind:

a) Ersatz des β-H-Atoms durch Hydroxyl . . . . . $^1/_2$, $^3/_4$, $^5/_6$
b) Ersatz des p'-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^1/_3$, $^2/_4$
c) Ersatz des p-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^1/_5$, $^2/_6$
d) Ersatz des β-H-Atoms durch Hydroxyl und des p'-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^1/_4$
e) Ersatz des β-H-Atoms durch Hydroxyl und des p-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^1/_6$
f) Ersatz des β-Hydroxyls durch H und des p'-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^2/_3$
g) Ersatz des β-Hydroxyls durch H und des p-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^2/_5$
h) Versetzung des Methyls von p nach p' . . . . . $^3/_5$, $^4/_6$
i) Versetzung des Methyls von p nach p' und Ersatz des β-H-Atoms durch Methyl . . . . . $^3/_6$, $^4/_5$.

Es fragt sich erstens: ist die Substitution in der Mitte des Moleküls oder die an den Enden die eingreifendere Änderung?[1]) Man wird die Substitution an den Enden für wesentlicher erklären — es handelt sich ja nur um den Einfluß der Substitution auf den *Feinbau*, nicht auf den *Chemismus*. Daraus folgt:

Es soll innerhalb der unter a) stehenden Paare engere Verwandtschaft herrschen als innerhalb der unter b) und c) stehenden. Zweitens ist zu fragen: Wird die p- oder die p'-Substitution stärker eingreifen? Zerlegt man das Chalkon-Molekül in die beiden Teile $C_6H_5.CO$— und —$CH{=}CH.C_6H_5$, so ist der die Doppelbindung enthaltende zweifellos der architektonisch wichtigere, die Substitution an diesem Teil (die

[1]) Die Substitution von H durch OH in der aliphatischen Kette verändert die Asymmetrie des Moleküls nicht, die Konsubstitution dagegen kann sie verändern.

Digitized by Google

p-Substitution) wird daher den Feinbau stärker beeinflussen als die p'-Substitution. Daraus folgt:

Es soll innerhalb der unter b) stehenden Paare engere Verwandtschaft herrschen, als innerhalb der unter c) stehenden.

Drittens folgt sinngemäß:

Es soll innerhalb des unter d) stehenden Paares engere Verwandtschaft herrschen, als innerhalb des unter e) stehenden, und dasselbe gilt für die Paare unter f) und g).

Viertens fragt sich, ob die Versetzung des Methyls von p nach p' eine eingreifende Änderung bedeutet. Da hierbei jedenfalls die wichtigere Molekülhälfte verändert wird, so folgt:

Es soll innerhalb der unter h) stehenden Paare keine enge Verwandtschaft herrschen.

Fünftens folgt sinngemäß:

Es soll innerhalb der unter i) stehenden Paare eine noch größere Verschiedenheit herrschen, als innerhalb der unter h) stehenden.

Fragt man sich nun zuletzt, innerhalb welcher Paare die extreme Verwandtschaft und die extreme Verschiedenheit herrscht, so kann man mit Sicherheit soviel sagen:

1. Am engsten verwandt sind die Glieder der fünf Paare von a) und b).

2. Am meisten verschieden sind die Glieder der vier Paare von i) und h).

Für die unter c—h stehenden läßt sich auf Grund dieser allgemeinsten Überlegungen nichts sicheres aussagen.

Würde man fordern, daß die *stabilen* Glieder eng verwandter Paare miteinander isomorph sein müßten, so hätte sich voraussagen lassen, daß *dieses* Postulat durch die Erfahrung *nicht* bestätigt werden würde.

Man kann aber nun folgendermaßen formulieren: *Satz I.* Korrespondierende Glieder aus den Polymorphen-Serien bzw. Systemen eng verwandter Stoffe *können* isomorph sein.

Mit Hilfe dieses Postulats läßt sich auch über die Paare unter c—g näheres aussagen. Es *könnte* nämlich noch der folgende Satz gelten:

II. Sind zwei polymorphe Formen mit einer dritten isomorph, so sind sie auch untereinander isomorph und damit „eng verwandt".

Der Satz ist nicht ganz so selbstverständlich, wie er aussieht, doch soll seine Gültigkeit vorläufig supponiert werden. Dann folgt:

Da nach Voraussetzung 1 mit 2 und 4 mit 2 (unter den

Digitized by Google

Einschränkungen des Satzes I) isomorph ist, so sind auch 1 und 4, die das unter d) stehende Paar bilden, miteinander isomorph.

Aus dem gleichen Grunde soll innerhalb der Glieder 2 und 3 des unter f) stehenden Paares Isomorphie herrschen, da sowohl 1 mit 2 wie 1 mit 3 isomorph ist.

Die praktische Prüfung ergab folgendes:

1. Die unterkühlte Chalkon-schmelze wird von den beiden Dibenzoylmethan-formen 78 und 73 angeimpft, es entstehen dabei zwei bisher unbekannte Chalkon-modifikationen vom Schmelzp. 28 und 18°.

Die umgekehrte Impfung ist nur deshalb nicht möglich, weil sich die Dibenzoylmethan-schmelze nicht weit genug unterkühlen läßt: Iso-dimorphismus zwischen 1 und 2.

2. Die unterkühlte p'-Methyl-chalkon-schmelze wird von den beiden p-Methyl-dibenzoylmethanen 84 und 64 zu den beiden Gliedern II und III ihres Polymorphen-systems eingeimpft, hier ließ sich der Versuch umkehren: Iso-dimorphismus zwischen 3 und 4 (vgl. oben).

3. Die unterkühlte p-Methyl-dibenzoylmethan-schmelze wird vom p-Methylchalkon 91 zu einer bei 42° schmelzenden Form angeimpft, auch hier ließ sich das Umgekehrte eben noch realisieren: Isomorphismus zwischen 5 und 6 (vgl. oben).

4. Die unterkühlte Chalkonschmelze wird vom p'-Methylchalkon II zu derselben Modifikation vom Schmelzp. 28° angeimpft, die auch vom Dibenzoylmethan 78 erzeugt wird, auch die Umkehrung gelang: Isomorphismus zwischen 1 und 3.

5. Die unterkühlte p-Methyl-dibenzoylmethan-schmelze wird vom Dibenzoylmethan 78 zur 84- und vom Dibenzoylmethan 73 zur 64-Form angeimpft, die Umkehrung gelang: Iso-dimorphismus zwischen 2 und 4.

6. Die unterkühlte Chalkon-schmelze wird vom p-Methyldibenzoylmethan 84 zu der bei 28 schmelzenden Form angeimpft, die Umkehrung gelang, Isomorphismus zwischen 1 und 4 nach Satz II.

7. Die unterkühlte Schmelze des p'-Methylchalkons wird vom Dibenzoyl-methan 78 zur Form II ihres Polymorphen-

Digitized by Google

Systems angeimpft, die Umkehrung gelang, Isomorphismus zwischen 2 und 3 nach Satz II.

Andere Impfakte waren unter keinen Bedingungen zu erzielen.[1]) Das Resultat dieser Versuche läßt sich besonders anschaulich folgendermaßen graphisch darstellen:

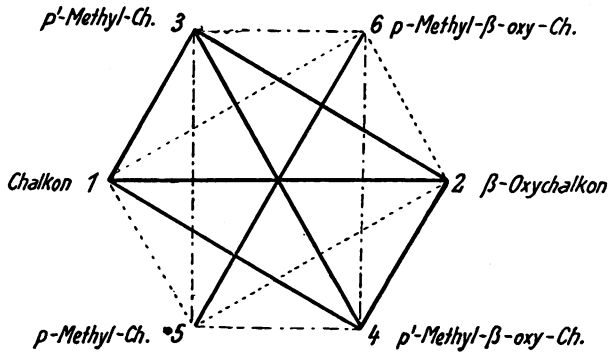


Fig. 1.

Die 15 Linien, welche die im Sechseck angeordneten Stoffe miteinander verbinden, versinnbildlichen die 15 Paare. Diejenigen vier, innerhalb derer die größte Verschiedenheit herrschen sollte, bilden die Seiten des aufrechtstehenden Rechtecks 3645 (strich-punktiert). Diejenigen drei, innerhalb derer die engste Verwandtschaft bestehen sollte, werden durch die drei Diagonalen 12, 34 und 56 dargestellt, außerdem durch die kurzen Seiten des geneigten Rechtecks 1324. Die beiden nach dem Satz II aus eng verwandten Gliedern bestehenden Paare 14 und 23 bilden die langen Seiten des gleichen Rechtecks. Die noch übrigen vier Paare, innerhalb derer keine Verwandtschaftsbeziehungen angenommen werden, bilden schließlich die Seiten des geeigneten Rechtecks 1625 (punktiert).

Ausgezogene Linien bedeuten *Isomorphismus* zwischen einem oder zwei Paaren von polymorphen Formen, punktierte und strichpunktierte *Heteromorphismus*.

---

[1]) Bei der Aufstellung von Isomorphie- und Korrespondenzregeln bleiben aus im Versuchsteil erörterten Gründen Kombinationen, bei denen *ausschließlich* p'-Methylchalkon VII entsteht, vorläufig beiseite.

Digitized by Google

Die aus ganz allgemeinen[1]) Überlegungen abgeleiteten, ziemlich speziellen Forderungen sind also durch den Versuch durchweg bestätigt worden und im besonderen hat sich die Fiktion, die beiden p-Methyl-dibenzoylmethan-enole wären regelrechte Strukturisomere, als vollkommen zweckmäßig erwiesen.

Es bleiben noch einige spezielle Betrachtungen:

Zwischen den das Viereck 1324 bildenden vier Stoffen: Chalkon, β-Oxychalkon, p'-Methylchalkon und p'-Methyl-β-oxychalkon herrscht bezüglich der Formen von den Schmelzpunkten 28, 78, 56,5 und 84° die vollendete Isomorphiebeziehung, und der Satz II ist für die vier Dreiecke 123, 124, 342 und 314 bedingungslos erfüllt. Im Krystallisationscharakter sind sich die vier Substanzen sehr ähnlich, besonders aber tritt die paarweise Verwandtschaft zwischen den beiden ungesättigten Ketonen und den beiden Keto-Enolen in Erscheinung. Beispiellos ist die Ähnlichkeit zwischen dem Chalkon 28 und dem p'-Methylchalkon II (56,5°); läßt man beide etwa 30° unterhalb ihres Schmelzpunktes, also das erste bei 0° und das zweite bei Zimmertemperatur wachsen, dann ist nicht eigentlich mehr von einer Ähnlichkeit, sondern von einer fast vollkommenen Identität zu reden.

Es zeigt sich also, daß die Substitution des para-Wasserstoffatoms durch Methyl unter Umständen ein feinbaulich nahezu indifferenter Vorgang sein kann.

Bemerkenswert ist es nun, daß nach S. Rösch[2]) die krystallographisch sehr sorgfältig ausgemessenen stabilen Formen der beiden korrespondierenden Keto-Enole beide in die bipyramidale Klasse des rhombischen Systems einzuordnen sind, so daß von deutlicher Morphotropie geredet werden kann und daß die (ganz anormale) Optik beider Substanzen bezüglich bestimmter Richtungen völlig kongruent ist, in anderen aber abweicht.

---

[1]) Die Verwandtschaftsvoraussagen bedürfen einer näheren Begründung, die u. a. auf die zurzeit diskutierten Benzolmodelle Rücksicht zu nehmen hat; sie sind hier eher zur besseren Veranschaulichung verwendet worden, als in der Absicht, mehr zu beweisen als möglich ist.

[2]) Z. Kr. 65, 680 (1927).

Digitized by Google

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß alle vier Substanzen in dem künftigen, allgemeinen Polymorphen-System der Chalkonreihe an eine und dieselbe Stelle gehören.

Nicht ganz so einfach liegen die Beziehungen bei *den* vier Formen derselben Substanzen, die durchweg niedriger schmelzen und weniger stabil sind, als die obigen:

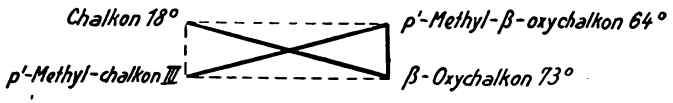


Fig. 2.

Hier sind von den sechs möglichen Impfakten nur drei realisierbar, und der Satz II ist in keinem der vier Dreiecke erfüllt, statt der möglichen sechs sind nur drei Fälle von Isodimorphismus realisiert worden. Das ist aber wichtig deshalb, weil parallel der herrschenden Isomorphiebeziehung die Verwandtschaft und parallel der fehlenden die Verschiedenheit der erstarrten Schmelzen geht, mit Ausnahme des Paares β-Oxychalkon 73, p'-Methyl-β-oxychalkon 64. Daß hier, trotz ganz enormer Verschiedenheit des Erstarrungsmechanismus trotzdem die Isomorphie besteht, ist vorläufig rätselhaft, namentlich deshalb, weil sie zwischen Chalkon 18 und p'-Methylchalkon III fehlt. Vielleicht werden aber gerade solche Fälle von Isomorphie trotz fehlender Verwandtschaft im E.-M. neue Einblicke in die systematischen Beziehungen gewähren.

Wird das Schema nun durch Heranziehung der beiden dimethylierten Chalkonderivate

7. $CH_3.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.CH$ (p,p'-Dimethylchalkon)

und

8. $CH_3.C_6H_4.CO.CH:C(OH).C_6H_4.CH_3$ p,p'-Dimethyl-β-oxy-chalkon

erweitert, so ergibt sich folgendes:

Setzt man die beiden obigen Stoffe an Stelle von 1 und 2 als 7 und 8 in das Sechseckschema ein, so ist je nachdem, ob die dimethylierten Moleküle den p- oder den p'-monomethylierten ähnlicher sein werden, im ersten Falle eine wesentliche Verschiebung der Isomorphiebeziehungen, im zweiten nur eine gewisse Erweiterung zu erwarten.

Digitized by Google

Im ersten Teil dieser Arbeit war schon erwähnt worden, daß das p,p'-Dimethyl-chalkon imstande ist, die drei p'-Methylchalkone III, VI und VII[1]) aus der Schmelze hervorzurufen und genau dasselbe wurde beim p,p'-Dimethyl-β-oxychalkon gefunden, Einzelheiten werden im Versuchsteil angegeben. Damit erweisen sich also die beiden dimethylierten Glieder sofort als in das p'-System gehörig, und dem entspricht es, daß sämtliche Isomorphiebeziehungen des ersten Schemas erhalten bleiben. Da aber die dimethylierten Glieder rein formal sowohl zur p'- als auch zur p-Reihe gehören, wird man bei ihnen auch Impfakte mit der p-Methylchalkon-schmelze erwarten können. Nun läßt sich das p-Methylchalkon ebenso wie die beiden dimethylierten Glieder nur schlecht unterkühlen und die Schmelze antwortet auf unspezifische Krystallisations-anreize sofort mit der Erstarrung zur labilen 91-Form: da aber unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln das p,p'-Dimethyl-β-oxychalkon die p-Methylchalkonschmelze regelmäßig zu noch labileren und spontan nur selten auftretenden 86-Form animpft, so könnte dieser Impfakt als ein reeller, spezifischer angesehen werden. Das p,p'-Dimethylchalkon seinerseits impft nur zur 91-Form. Diese Impfakte werden indessen noch mit Vorbehalt wiedergegeben und in das untenstehende Impfschema nicht eingetragen.

Die Schmelze des p-Methyl-dibenzoylmethans wird von beiden dimethylierten Gliedern ausschließlich zur 64-Form angeimpft, und zwar nur von einigen Minuten alten, nicht von ganz frisch erstarrten Produkten, was man sehr deutlich beim Schmelz-impfversuch (vgl. oben S. 150) feststellen kann:

Die im Innern des Präparates mit der Enolschmelze in Berührung stehende Front der Impfsubstanz übt keinerlei Anreiz zur Erstarrung aus, erst wenn sich von außen her deren spontan verlaufende innere Umwandlung einstellt, beginnt auch die Restschmelze, mit der die auskrystallisierte Impfsubstanz durchtränkt ist, zur 64-Form zu erstarren, deren Front dann in den freien Schmelzraum durchbricht.

Daß die beiden dimethylierten Glieder sich gegenseitig ebenso animpfen würden, wie die nicht methylierten (1 und 2), war zu erwarten und tritt auch ein.

---

[1]) Vgl. aber Anmerkung 1 auf S. 155.

Digitized by Google

Für die eventuelle Impfwirkung der dimethylierten Glieder auf das einfache Chalkon läßt sich eine ganz bestimmte Prognose stellen:

Chalkon 59 und 57 kommen beim p'-Methylchalkon nicht vor, Chalkon 28 entspricht p'-Methylchalkon II und Chalkon 18 entspricht dem metastabilen Dibenzoylmethan 73. Die dimethylierten Glieder stehen zu keiner der genannten Formen in direkter Korrespondenzbeziehung; es wird indessen unten entwickelt, daß das *stabile* Chalkon (58—59°) als das (höherschmelzende) *variante* Glied einer noch nicht gefundenen[1]), vielleicht auch nicht existenzfähigen, ihrerseits dem p'-Methylchalkon III korrespondierenden Form anzusehen ist. So wäre — nach einer ebenfalls unten entwickelten Regelmäßigkeit —, da die dimethylierten Glieder mit p'-Methylchalkon III ihrerseits korrespondieren, höchstens ein solcher Impfakt zu erwarten. Er tritt beim Impfen der Chalkonschmelze mit (etwas gelagertem) p,p'-Dimethylchalkon in der Tat ein.

Interessant ist es wiederum, daß nach dem Obigen p'-Methylchalkon III selbst die Chalkonschmelze nicht animpft, denn gerade von solchen Feinheiten der Isomorphiebeziehungen ist zu erwarten, daß sie, wenn einmal ein noch umfangreicheres Material gesammelt ist, tiefere Einblicke in die obwaltenden Verwandtschaftsbeziehungen gewähren werden.

Die nur schlecht unterkühlbare Dibenzoylmethan-Schmelze wird weder vom einen noch vom anderen der dimethylierten Glieder angeimpft, dieser Versuch bedarf indessen noch einer Nachprüfung mit feineren Hilfsmitteln.

Das kombinierte Impfschema[2]) der acht Substanzen ist nun ohne weiteres verständlich:

Interessanterweise ließen sich die Impfregelmäßigkeiten der drei Stoffe 1, 3 und 5 auch noch bei ihren α-Bromsubstitutionsprodukten 1' : $C_6H_5.CO.CBr : CH.C_6H_5$; 2' : $CH_3 C_6H_4.CO.CBr : CH.C_6H_5$[3]); 3' : $C_6H_5.CO.CBr : CH.C_6H_4.CH_3$[4]) wiederfinden.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Diese fehlende Chalkonform ist ebenso wie die zweite in das andere leere Feld des Schemas (S. 169) gehörige unterdessen aufgefunden worden.

[2]) Vgl. auch Tab. 1, S. 169. [3]) A. 459, 112 (1927).

[4]) Ebenda S. 111.

Digitized by Google

Zu diesem Zweck wurden die drei obigen Chalkonderivate wiederum paarweise miteinander kombiniert, wobei sich in engster Analogie zu den Verhältnissen der ersten beiden Impfschemata ergab, daß weder 2′ und 3′ noch 1′ und 3′ sich gegenseitig animpfen. Dagegen impft 1′ die Schmelze von 2′ zu einer neuen, metastabilen Form vom Schmelzpunkt 50° an, und wird von dieser wiederum zur erzeugenden 45-Form angeimpft. Die neue 50-Form des p′-Methyl-α-bromchalkons beginnt

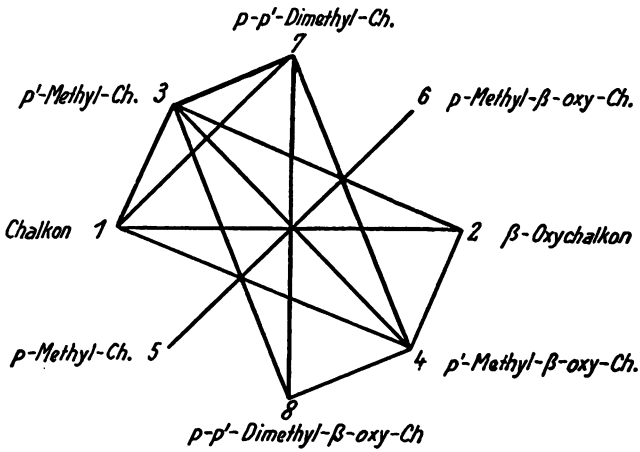


Fig. 3.

sich fast augenblicklich weiter zu verändern; ob das nach wenigen Minuten beim Wiederaufschmelzen als krystalliner Schleier zu findende höher schmelzende Umwandlungsprodukt ein Dimeres oder ob es eine monomere hochschmelzende Form ist, steht noch nicht fest, ist es ein Dimeres bzw. überhaupt ein Polymeres, so läßt es sich ungewöhnlich leicht durch höheres Erwärmen depolymerisieren, denn dabei verschwindet es spurlos. Eine Impfwirkung auf die Schmelze übt es nicht aus.

Die Beziehungen der α-Bromchalkone zu den Chalkonen sind noch nicht eingehend genug untersucht. Sicher ist es, daß das *stabile* p′-Methyl-α-bromchalkon die p′-Methylchalkon-Schmelze zur Form VI animpft, wodurch gezeigt ist, daß auch die Substitution des α-H-Atoms durch Br den Molekültypus nicht verändert.

Noch weiter führte ein Versuch, die im zweiten Teil erwähnte, vermutliche morphologische Verwandtschaft zwischen Pyrazolen und Chalkonen bzw. β-Oxychalkonen, durch Auffindung eines spezifischen Impfaktes zu erhärten.

Digitized by Google

3,5-Diphenylpyrazol hätte etwa eine den bekannten Dibenzoylmethanformen korrespondierende Modifikation bilden können, doch ließ der Erstarrungsmechanismus eines von Herrn Geh. Rat von Auwers gütigst überlassenen Präparats keine Verwandtschaft mit den Dibenzoylmethanen erkennen. Da außerdem beide Schmelzen sich nur schlecht unterkühlen lassen, so daß leicht ein unspezifischer Krystallisationsanreiz für eine spezifische Impfwirkung gehalten werden konnte, wurde das mit dem Dibenzoylmethan bezüglich zweier Formen korrespondierende, diesem morphologisch eng verwandte einfache Chalkon herangezogen: es zeigte sich, daß das 3,5-Diphenylpyrazol die Chalkonschmelze ausnahmslos und völlig sicher, auch im Schmelz-impf-Versuch zur metastabilen, bei 56—57° schmelzenden Form animpft, die unten besprochen wird und deren E.-M. dem des Diphenylpyrazols auch merklich verwandt ist.

Damit ist eine erste Brücke von den Chalkonen zu einer chemisch sehr verschiedenen, aber morphologisch verwandten Gruppe geschlagen. Daß der Polymorphismus auch in der Pyrazolreihe zu finden ist, hat K. von Auwers[1]) übrigens schon vor einigen Jahren am *3-Methyl-1,5-diphenyl-pyrazol* festgestellt. Dieser Stoff ist morphologisch dem — unbekannten und wohl auch unzugänglichen — *Phenyl-äther* des *Benzoylaceton-B-Enols* genau so verwandt, wie die am Stickstoff unsubstituierten Pyrazole den freien Ketoenolen. Ich habe nun gerade vor kurzem[2]) den von Ch. Dufraisse und A. Gillet entdeckten Isomeriefall der beiden O-Methyl-äther des Dibenzoylmethans, die zufällig dem Benzoylaceton-o-phenyläther strukturisomer sind, diskutiert, der in mancher Beziehung recht deutlich an den von K. von Auwers beschriebenen anklingt. Hier ist auch an die wichtigen Beobachtungen zu erinnern, die von Auwers und Lange[3]) an den 5-Chlor- und 5-Brom-indazolen gemacht haben, deren labile und stabile Modifikation von Auwers[1]) jetzt geneigt ist, als desmotrope Formen aufzufassen. Es ist sehr auffällig, daß gerade beim *p-Brom*dibenzoylmethan (vgl. oben) die beiden polymorphen

[1]) B. **59**, 617 (1926). [2]) B. **62**, 562 (1929).
[3]) B. **55**, 1154 (1922).

Digitized by Google

Formen sich durch die wechselseitige Beeinflussung des Schmelzpunkts als „chemisch polymorph" erweisen.

Die Bedeutung der Impfwirkung des Diphenylpyrazols auf ein Chalkon geht nach verschiedenen Richtungen: sie ist natürlich für die Vorstellungen vom Molekülfeinbau der Chalkone wichtig, und man wird nun kaum noch daran zweifeln können, daß alle hier behandelten Chalkonderivate, wie schon früher vermutet, im Sinne der klassischen Vorstellungen cis-Formen sind. Wichtig ist aber ferner, daß die Isomorphie-beziehungen der Kohlenstoffverbindungen genau wie die der anorganischen Chemie (z. B. $KMnO_4$ und $BaSO_4$) nur vom Molekülfeinbau, nicht aber, oder wenigstens nur untergeordnet, von den Valenzbeziehungen abhängen: die dritte, ringschließende Valenz der beiden N-Atome ist für diese Beziehungen anscheinend irrelevant, der Molekültypus bleibt trotzdem der gleiche.[1])

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß in der Erwartung, die noch nicht realisierte Desmotropie der Pyrazole könne sich analog wie die der Keto-Enole morphologisch als Polymorphie manifestieren, an einem von Herrn Geh. Rat von Auwers gütigst überlassenen Präparat des 3(5)-5(3)-Methyl-phenyl-pyrazols sofort Dimorphie festgestellt werden konnte. Wegen des hohen Schmelzpunkts müssen Untersuchungen mit dem Heizmikroskop abgewartet werden.

Während bei den bisher behandelten drei Gruppen: Chalkonen, β-Oxychalkonen und α-Bromchalkonen die Variationsregelmäßigkeiten auf ein und dasselbe einfache Schema zurückgehen, weichen die Impfbeziehungen der *Äthoxychalkone* grundsätzlich davon ab. Das zeigt sich am auffallendsten in einem Impfakt zwischen dem *T-Äthyl-äther* des p-Methyl-dibenzoylmethans und dem stabilen 84-Methyl-dibenzoylmethan-enol, das nach den obigen Überlegungen als B-Enol, nach diesem (wechselseitigen) Impfakt aber als T-Enol aufzufassen wäre.

Aber dieser Impfakt ist schon insofern anormal, als er der *einzige* ist, der zwischen *sämtlichen* zur besprochenen

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Unterdessen sind neue Impfakte zwischen morphologisch verwandten Heterocyclen und Chalkonen gefunden worden.

Digitized by Google

Familie gehörigen Oxy- und Äthoxy-chalkonen beobachtet werden konnte. Weder impfen die Formen der drei bzw. vier Keto-Enole (2, 4, 6 und 8) sonst die Schmelzen der vier O-Äthyläther an, noch werden ihre Schmelzen von den verschiedenen Formen der festen Äther angeimpft, mit alleiniger Ausnahme dieses einzigen Falles. Setzt man die entsprechenden Äther an Stelle der Chalkone in das erste Sechseck-Schema ein, so ergibt sich nach den Impfversuchen ein sehr interessantes Bild: Der anormale Impfakt erscheint als Glied in einer fortlaufenden Reihe von vier Impfvorgängen, die durch vier Sechseck*seiten* veranschaulicht werden, während die Hauptverwandtschaftsbeziehungen früher gerade durch die *Diagonalen* dargestellt wurden.

Der p,p'-Dimethyläther steht mit keinem der anderen elf Stoffe in Impfbeziehung; wahrscheinlich ist das gegenwärtig vorhandene Material vom Schmelzp. 81° metastabil und wandelt sich langsam in eine höher schmelzende Form um, doch soll dieser Vorgang, der sich vielleicht über Monate erstrecken wird, nicht gestört werden.

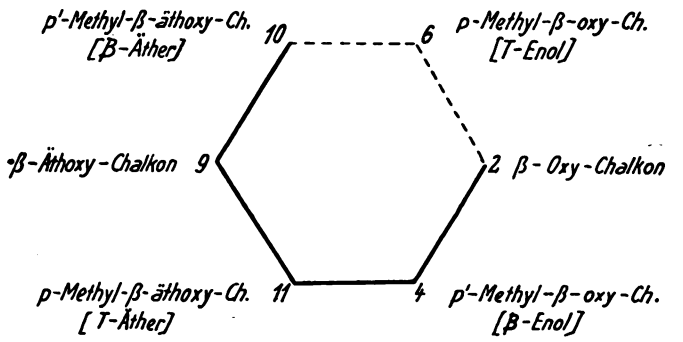


Fig. 4.

Die stabilen Formen der Äther schmelzen bei 78° (β-Äthoxy-chalkon), 73° (B-Äther) und 91° (T-Äther). Schon danach mußte behauptet werden, daß unmöglich die beiden ersteren korrespondierende Formen sein können, da das höhere Homologe tiefer schmilzt, was den sonst gefundenen Regelmäßigkeiten bei Kern-substitutionen widerspricht.

Der Erstarrungsmechanismus von 10 ist dem der 78-Form von 9 in der Tat ganz unähnlich, auffällig verwandt aber dem der metastabilen 63-Form. Die stabile Form von 10 impft dementsprechend die Schmelze des β-Äthoxy-chalkons glatt zur 63-Form an, die ihrerseits den B-Äther

Digitized by Google

vom Schmelzp. 73° aus seiner Schmelze erzeugt: damit zeigt sich erneut, daß die Schmelzpunktsbeziehungen korrespondierender Formen normal sind.

Sehr interessant ist nun das Verhalten des stabilen 78-β-Äthoxy-chalkons gegenüber der Schmelze des B-Äthers, dessen korrespondierende Form, wenn man die Schmelzpunktsdifferenz der beiden obigen korrespondierenden Glieder (63 und 73) zugrunde legt, bei etwa 88° (das ist 10° höher als der Schmelzpunkt des 78-β-Äthoxychalkons) schmelzen sollte. Hier zeigt sich eine neue Regelmäßigkeit, die folgendermaßen formuliert werden kann:

Impft man die Schmelzen der Glieder von verwandten Polymorphen-Systemen mit einer Form an, deren korrespondierende aus noch unbekannten Gründen nicht existenzfähig ist, so kann statt dieser ein mit ihr variantes Glied erscheinen[1]):

Das stabile β-Äthoxy-chalkon erzeugt in der Schmelze des B-Äthers eine neue Modifikation vom Schmelzp. 58°, die also 30° tiefer schmilzt als sie eigentlich sollte — wenn sie nämlich das korrespondierende Glied des erzeugenden und nicht ein variantes zu diesem wäre. Der Schmelzpunktsunterschied von 30° erinnert auffällig an die gleiche Differenz bei zwei varianten Formen des p'-Methyl-chalkon-Systems: I hat 74,5°, VII 44,5°.

Man könnte nun fragen, ob etwa der neue 58-B-Äther seinerseits in der β-Äthoxy-chalkon-Schmelze eine tiefschmelzende, unbekannte korrespondierende Form hervorrufen wird, deren Schmelzpunkt etwa 48° sein könnte; das ist nicht der Fall, er impft die β-Äthoxy-chalkon-Schmelze zur selben Form an, von der er erzeugt wird.

Der T-Äther 11 des Impfschemas dagegen erzeugt in der β-Äthoxy-chalkon-Schmelze eine neue, die fünfte, bei 43° schmelzende metastabile Modifikation. Es ist nicht die oben erwähnte hypothetische, mit dem 58-B-Äther korrespondierende, da sie mit diesem nicht in Impfbeziehung steht, und dann auch etwas höher schmelzen müßte. Sie schmilzt

[1]) Vgl. dazu S. 159 die Erzeugung von Chalkon 59 durch p,p'-Dimethylchalkon.

Digitized by Google

aber wieder fast genau 30° tiefer als die 74-Form des β-Äthoxychalkons und könnte daher eine variante Form von dieser sein.

Es läßt sich nun aus den bisherigen Beobachtungen völlig zwanglos ein (allerdings noch lückenhaftes) *Polymorphensystem* des β-Äthoxy-chalkons konstruieren, das dem des p'-Methylchalkons weitgehend analog gebaut ist[1]):

81	78	74
63	—	—
—	(48)	43

Von den sechs aufgeführten Gliedern ist eines (48) hypothetisch, es ist nur das annehmbar korrespondierende Glied des nächsthöheren Homologen, des B-Äthers bekannt, das bei 58° schmilzt. Da aber das mit der 63-Form des Schemas korrespondierende, um 10° höher, bei 73° schmelzende Glied des Homologen bekannt und daraus das „Schmelzpunktsinkrement" der fraglichen Variation zu etwa 10° ermittelt ist, wurde es versuchsweise eingesetzt. Da sich zeigt, daß es seiner Schmelzpunktslage nach sich befriedigend einfügt, darf die Maßnahme als erlaubt gelten.

Die Beziehungen der Äther zu den Keto-Enolen sind, wie schon erwähnt, was die Impfwirkungen auf die Schmelzen anlangt, offenbar anderer Art, als die zwischen Chalkonen und β-Oxychalkonen. Glieder wie Dibenzoylmethan 78 und β-Äthoxychalkon 78, die aus den verschiedensten Gründen für korrespondierende gelten müssen, impfen sich nicht, solche dagegen, die wie der T-Äther und das B-Enol einander recht fern stehen, impfen sich untereinander an. Glücklicherweise ist das Material bereits so umfangreich, daß solche Anomalien kein Mißtrauen gegenüber den früheren Schlüssen mehr hervorrufen können, insbesondere kann der unerwartete letzte Impfakt die Konstitutionsbestimmung des B- und T-Enols nicht mehr erschüttern; wäre er konstitutiv im Sinne der benutzten Strukturformeln, so sollte man erwarten, daß eine der Formen des B-Äthers die p-Methyl-dibenzoyl-methan-Schmelze ebenfalls animpfen würde, das ist aber nach dem obigen Schema nicht der Fall, ebensowenig impft das 42-Enol die B-Äther-Schmelze an.

Auch der Impfakt zwischen dem T-Äther und dem β-Äthoxychalkon zeigt die veränderten Verhältnisse an, denn zwischen dem

[1]) Vgl. auch Tab. 2, S. 170.

Digitized by Google

p-Methyl-chalkon und dem einfachen Chalkon ist trotz des Formenreichtums beider Stoffe keine Isomorphie-beziehung zu finden. Ohne verfrühten Spekulationen Raum zu geben, mag wenigstens eine Erklärungsmöglichkeit ganz kurz angedeutet werden. Es ist aus mancherlei Gründen sehr damit zu rechnen, daß in Schmelze und Lösung gewisse Beträge von Di-enolen bzw. enolisierten Äthern anwesend sind. Der enolisierte T-Äther $C_6H_5.C(OH) : C : C(OC_2H_5).C_6H_4.CH_3$ entspricht nun auffälligerweise wiederum besser dem B-Enol $C_6H_5.C(OH) : CH.CO.C_6H_4.CH_3$ als dem T-Enol. Bei dem vorläufig rein spekulativen Charakter der Vermutung soll auf die weitere Entwicklung der Folgerungen verzichtet werden.

Überblickt man das bisher bei den Chalkonen und β-Oxychalkonen angesammelte Material vom Standpunkt des *p'-Methylchalkon-Systems* aus, so fallen folgende Punkte ins Auge:

Es finden sich korrespondierende Modifikationen zum Teil in tatsächlicher Mimikry für die Formen: II, III, VI und VII, es finden sich Wiederholungen der Untermetamorphosen von VI und VII, aber es finden sich keine Analoga zu I, IV und V. Bei allen den zahlreichen Impfversuchen ist *keine einzige neue* p'-Methylchalkon-Modifikation aufgetreten; es wird danach fast sicher, daß in dem vor kurzem angegebenen p'-Methylchalkon-System *alle* bei normalem Druck überhaupt existenzfähigen Formen enthalten sind.

Innerhalb der p'-, der p,p'- und β-oxysubstituierten Chalkone werden mit steigendem Molekulargewicht und wachsender Kompliziertheit des Moleküls die weniger stabilen Formen des p'-Methylchalkon-Systems bevorzugt: beim β-Oxychalkon existiert II, beim p'-Methyl-β-oxychalkon II und III, beim p'Äthylchalkon nur V, beim p,p'-Dimethylchalkon III, VI und VII und dieselben beim p,p'-Dimethyl-β-oxychalkon. Bei allen diesen Chalkonderivaten ist die stabilste Form immer eine mit einer metastabilen p'-Methylchalkon-Form korrespondierende.

Anders beim einfachen Chalkon: von den vier sicher ermittelten Modifikationen korrespondiert nur die *drittstabilste* mit dem p'-Methylchalkon II, und daraus folgt zunächst, daß mindestens eine der beiden stabileren Chalkonformen im allgemeinen System *oberhalb* der Form I des p'-Methylchalkons

Digitized by Google

zu stehen kommen müßte. Es läßt sich nun in der Tat zeigen, daß die beiden im Schmelzpunkt um 2° differierenden Chalkonformen *variante Formen* von p'-Methylchalkon III und IV sein müssen, die ihren Platz auf einer höheren Horizontalreihe finden würden.

Die Gründe dafür sind folgende: Sie können unmöglich die korrespondierenden Glieder von p'-Methylchalkon III und IV sein, denn sie schmelzen um je 2—4° *höher* als jene, während das dem p'-Methylchalkon II in Wahrheit korrespondierende, mit ihm isomorphe Chalkon 28 um 29° *tiefer*, also normalerweise tiefer schmilzt als das „eigentliche" höhere Homologe.

Nun ähnelt von allen Krystallformationen in der Chalkonfamilie, die zur Beobachtung gekommen sind, der Form IV des p'-Methylchalkons am meisten die 57-Form des einfachen Chalkons. Sie erscheint spontan aus der Schmelze mit sphärolithischem Wachstum, über das Garbenstadium, die Haupt-Polarisationsfarbe ist ein leuchtendes Kobaltblau[1]), und zwar ist der ganze Sphärolith gewöhnlich einheitlich getönt, genau wie beim p'-Methylchalkon IV, aber auch das Umschlagen der Farbe nach Rot und Grün ist oft zu beobachten.

Die blaue metastabile Form wächst erheblich *schneller* als die stabile, so wie p'-Methylchalkon IV schneller wächst als III, die stabile 59-Form des Chalkons ähnelt ihrerseits in manchen Punkten, wenn auch nicht gerade mit besonderer Deutlichkeit, im E.-M. dem p'-Methylchalkon III, und zweifellos lassen sich die beiden hochschmelzenden Chalkone am besten als *variante Formen* von p'-Methylchalkon III und IV auffassen, denn auch die Umwandlungsgeschwindigkeiten sind in beiden Fällen besonders gering. Dazu stimmen nun auch recht gut die *Schmelzpunkte*, wenn man folgende Betrachtungen anstellt:

Bezeichnet man die II-III-IV-Ebene im p'-Methylchalkon-System mit 0, diejenige auf der allein I steht mit + 1 und die nächste mit + 2 so würden die Schmelzpunkte auf der Ebene + 2, wenn man das Mittel aus den Schmelzpunktsdifferenzen VII—IV (10°) und IV—I (20°) also 15, nimmt für das p'-Chalkon etwa um 90° liegen. — Nun korrespondiert Chalkon 28 mit p'-Methylchalkon 57 (II), das Schmelzpunktsinkrement für den Eintritt einer p'-Methylgruppe in das Chalkonmolekül wäre danach etwa 29° und die Schmelzpunkte der einfachen *Chalkone* auf der Horizontale + 2 sollten also um 61° herum liegen, womit man tatsächlich in die Nähe der beiden hochschmelzenden Chalkone gelangt.[2])

[1]) p'-Methylchalkon IV zeigt vorzugsweise himmelblaue Töne.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Diese Vermutung hat sich bestätigt, die Rechnung läßt sich auf anderem Wege noch genauer anstellen.

Digitized by Google

Es mag dabei in Erinnerung gebracht werden, daß der erste, der — schon vor 48 Jahren — eine auf Polymorphismus deutende Beobachtung in der *Chalkonreihe* bekanntgegeben hat, L. Claisen[1]) gewesen ist. Er fand, daß die klaren Krystalle des *Benzalacetophenons*, die man aus Methylalkohol oder Ligroin erhält, sich beim Aufbewahren trüben, „ohne daß sich dabei der Schmelzpunkt ändert".

Dieser Vorgang ist nichts anderes, als die *Metamorphose* 57 —➤ 59°, denn aus Benzalacetophenonlösungen krystallisiert fast stets primär die metastabile 57-Form aus, wie man am sofort genommenen Schmelzpunkt, noch leichter an den leuchtend kobaltblauen Polarisationstönen der Krystalle und an ihrer Impfwirkung auf die Chalkonschmelze erkennt. Sowohl unter der Mutterlauge als auch nach der Isolierung, im ersten Falle besonders schnell im *Sonnenlicht*, setzt die Umwandlung ein, sowie einmal Keime der stabilen Form anwesend sind. Interessanterweise wächst bei gedämpftem Licht aus übersättigten Lösungen oft sogar dann noch die metastabile Form, wenn man mit der stabilen angeimpft hatte.

Sehr wahrscheinlich sind diese beiden Chalkon-Modifikationen identisch mit den vor einiger Zeit von Ch. Dufraisse und A. Gillet[2]) erwähnten Formen vom gleichen Schmelzpunkt; die beiden Autoren geben an, noch anderen Formen begegnet zu sein, ohne sich aber näher darüber zu äußern.

Jetzt findet sich auch eine Erklärung für eine meiner ältesten Beobachtungen aus der Zeit, wo ich, leider ohne damals im entferntesten an Polymorphie-Studien zu denken, monatelang die β-Form des p'-Methylchalkons allein in den Händen hatte: Beim Umkrystallisieren entstanden feine klare Nadeln, die das ganze Gefäß durchzogen, allmählich aber durch achteckige Prismen aufgezehrt wurden, die wegen ihrer prachtvollen Ausbildung dann krystallographisch untersucht wurden. Offenbar war dabei die Form IV (Schmelzp. 54,5°) aus der Lösung entstanden, genau wie das metastabile Benzalacetophenon 57 und dann unter der Mutterlauge in III (Schmelzp. 55,5°) übergegangen, ganz entsprechend der Umwandlung von Chalkon 57 in Chalkon 59.

Daß Claisen und Claparède[3]) die *Schmelzpunktserhöhung* um 2°, von der die *Trübung* begleitet wird, entgangen ist, erklärt sich vermutlich so: Die Metamorphose 57 —➤ 59° verläuft bei Zimmertemperatur außerordentlich träge, bei 30° aber schon ziemlich lebhaft. Sind nun beim üblichen Trocknen der Substanz im Exsiccator, etwa über Nacht, auch

[1]) B. **14**, 2464 (1881). [2]) A. [X] **6**, 312 (1926). [3]) a. a. O.

Digitized by Google

nur Spuren der stabilen Form entstanden, wird noch das Material vor der Einfüllung in die Schmelzkapillare gepulvert, so hat die stabile Modifikation, während der Schmelzpunktsapparat angeheizt wird, Zeit genug, die ganze Probe restlos umzuwandeln.

Die ganze wundervolle Methodik der präparativen organischen Chemie führt fast zwangsläufig dazu, daß unter allen möglichen Formen dem Experimentator schließlich nur die

Tabelle 1.

	C 59	C 57 Diphenylpyrazol
		p′-C 75 (I)
C 28 D 78 p′-C 57 (II) B 84 — — D-Äther 78 p′-Methoxy-C	— D 73 p′-C 56 (III) — — — D-Äther 74	— — p′-C 55 (IV) — — —
— — p′-C 46 (V) — — —	C 18 — p′C48 (VI) B 64 p,p′-C p,p′-D p′-Br 58 Br 45	— — p′-C 45 (VII) — p,p′-C p,p′-D

Erweitertes p′-Methyl-chalkon-System.

Zeichenerklärung: C = Chalkon.
p′-C = p′-Methyl-Chalkon.
p,p′-C = p,p′-Dimethyl-chalkon.
Br = α-Bromchalkon.
p′-Br = p′-Methyl-α-bromchalkon.
p′-Methoxy-C = p′-Methoxy-chalkon.
D = Dibenzoylmethan.
B = B-Enol des p-Methyl-dibenzoylmethans.
p,p′-D = p,p′-Dimethyl-dibenzoylmethan.
D-Äther = O-Äthyläther des Dibenzoylmethans.

Digitized by Google

jeweils stabilste übrig bleibt. Wahrscheinlich würden bald Hunderte oder Tausende von neuen Polymorphieerscheinungen bekannt werden, wenn nur bei jeder Schmelzpunktsbestimmung geprüft würde, ob die erstarrte Schmelze beim erneuten Erwärmen nicht etwa bei einer anderen Temperatur flüssig wird als das Ausgangsmaterial.

Die beiden Tabellen 1 und 2 geben einen systematischen Überblick der im vorangehenden besprochenen polymorphen Formen, soweit sie sich zwanglos in das *erweiterte* p'-Methylchalkon-System und in das β-Äthoxy-chalkon-System einfügen.[1])

Tabelle 2.

D 81	Ä 81	D 78	Ä 78	D 73	Ä 74
—	—	B 84	—	—	—
—	Ä 63	—	—	—	—
—	p'-Ä 73	—	—	B 64	—
—	—	—	—	—	Ä 43
—	—	—	p'-Ä 58	—	—

β-Äthoxy-Chalkon-System.

Zeichenerklärung: D = Dibenzoylmethan.
B = B-Enol des p-Methyldibenzoylmethans.
Ä = β-Äthoxy-chalkon.
p'-Ä = p'-Methyl-β-äthoxychalkon.

Es sind nun nur noch wenige Worte über die p-Methyldibenzoylmethan-Frage zu sagen:

Der neuartige Konstitutionsbeweis für die p-Methyldibenzoylmethan-enole setzt voraus, daß desmotrope Formen sich gegenseitig verhalten können wie polymorphe Modifikationen. Dafür liegen nun in der Tat bereits unwiderlegliche Beobachtungen vor:

Z. B. ist es gelungen, auch vom 2-Methyl-anisoylacetophenon neben der Diketoform zwei verschiedene Enolformen

[1]) Über die beiden freien Fächer zwischen C 57 und p'-C 75 vgl. Anm. 1 S. 159.

Digitized by Google

zu gewinnen[1]), von denen die eine, tiefer schmelzende (80°) sich leichter ketisiert als die andere, höher schmelzende (97°), sie sind also deutlich chemisch verschieden. Enol 80 kann entweder direkt in die Diketoform (72°) oder zunächst in das Enol 97 übergehen. Die Umwandlung Enol 97 → Diketon aber verläuft unter dem Deckglas nicht anders als eine besonders träge Metamorphose zweier monotroper polymorpher Formen.

Auch beim Acetyl-dibenzoylmethan[2]) ist kürzlich neben der Triketoform und der Enol-(aci-)-form vom Schmelzpunkt etwa 80°, die den klassischen, von L. Claisen entdeckten ersten Desmotropiefall bei Keto-Enolen bilden, eine neue, wiederum tiefer schmelzende (etwa 60°) und leichter als die bekannte ketisierbare, also von dieser chemisch verschiedene Enolform aufgefunden worden. Alle drei denkbaren Metamorphosen: 1. Enol 60 → Enol 80, 2. Enol 60 → Triketon und 3. Enol 80 → Triketon sind beobachtet worden, und sie verlaufen dem Mechanismus nach in keiner Weise anders als die Umwandlungen polymorpher Modifikationen. Z. B. erinnert 1. weitgehend an die Umwandlung p'-Methylchalkon VII → IV und 3. an die von β-Äthoxychalkon 63 → 78.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

1. Das Studium der Polymorphieerscheinungen in der Chalkonreihe hat gezeigt, daß man unter Berücksichtigung der *Korrespondenz-Beziehung* neue Zusammenhänge zwischen Krystallbau und Molekülfeinbau auffinden kann, die sich prinzipiell zu einer systematischen Formenlehre der Kohlenstoffverbindungen entwickeln lassen sollten.

Welchen Nutzen eine solche Systematik haben würde, leuchtet leicht ein.

2. Die lange vergeblich gesuchten *Enol-strukturisomeren* sind in einem Falle (p-Methyl-dibenzoyl-methan) als „polymorphe Formen" aufgefunden worden. In einem anderen (p-Brom-dibenzoylmethan) wird es nunmehr fast sicher, daß

---

[1]) B. 61, 689 (1928) ist nur die Diketoform und eine Enolform beschrieben. Die zweite in der Leipziger Dissertation von C. Bischoff (1928).

[2]) Vgl. dazu K. Schaum, A. 462, 204 (1928).

Digitized by Google

die beiden schon bekannten, ihren Schmelzpunkt beeinflussenden Modifikationen vom Schmelzp. 86 und 96° ebenfalls desmotrope Formen sind. Man darf sich um so eher dazu entschließen, Modifikationen, die sich morphologisch, bezüglich ihrer Umwandlungserscheinungen, als polymorphe Formen manifestieren, dennoch als desmotrope Formen aufzufassen, weil sowohl die längst bekannte Keto-Enol-(bzw. Enol-Keto-)-Umlagerung als auch die Metamorphosen verschieden stabiler, durch verschieden leichte Ketisierbarkeit als chemisch verschieden gekennzeichneter Enolformen im Prinzip nicht anders verlaufen als man es sonst bei „physikalisch-isomeren" Formen kennt.

Bemerkung über den Wert der üblichen Kriterien für Isomerie und Polymorphismus.

Als ein angeblich unbedingt sicheres Kennzeichen für chemische Isomerie einerseits und Polymorphismus (physikalische Isomerie) andererseits gilt z. B. immer noch die Erscheinung, daß man bei Isomeren aus Lösung oder Schmelze meist denselben Stoff wiedererhält, den man hineingebracht hat, während es bei Polymorphen von zufälligen oder willkürlichen Einflüssen abhängt, ob man die gleiche oder eine andere Modifikation zurückgewinnt. Aber weder das eine noch das andere Kriterium läßt sich bei genauerem Zusehen halten.

Es kann nach den jetzt gesammelten Erfahrungen nicht mehr als alleiniger *Isomeriebeweis* gelten, wenn es gelingt, metastabile polymorphe Formen aus unter den üblichen Kautelen hergestellten Schmelzen oder Lösungen zurückzuerhalten; es ließen sich unter geeigneten Bedingungen auf diese Weise z. B. mit Leichtigkeit Isomeriebeweise für sämtliche 7 Hauptformen des p'-Methylchalkons führen.[1]) Was man bei solchen Versuchen mit polymorphen Formen über den isotropen Zustand hinweg rettet, das *muß* nicht die Individualität des Polymorphen, sondern es *können* spezifische Kernbildner sein, Raumgitterbruchstücke, Spuren von Poly-

[1]) Daher ist das früher bezüglich der unveränderten Umkrystallisierbarkeit der β-Form des p'-Methylchalkons Gesagte fraglich geworden.

Digitized by Google

meren oder andere Agentien.[1]) Anders ist es natürlich, wenn es gelingt, Schmelzpunktsbeeinflussungen zu finden.

Umgekehrt wird ein Kennzeichen für Polymorphismus darin erblickt, daß von zwei miteinander in Berührung stehenden Formen nur dann die eine auf Kosten der anderen weiterwachsen könne, wenn es sich nicht um chemisch verschiedene Individuen handelt. Es hat sich indessen gezeigt, daß die stabilen Keto-Formen von gewissen 1,3-Diketonen die metastabilen Enol-Formen nicht anders behandeln, als das stabilere von zwei monotropen Polymorphen das weniger stabile, indem sie nämlich genau wie jene auf Kosten der Enolformen weiterwachsen.

Und wenn man bei der großen Mehrzahl aller organischen Substanzen beim Umkrystallisieren oder Schmelzen stets das Ausgangsmaterial zurückgewinnt, so *muß* das nicht unbedingt heißen, daß im isotropen Zustand das Molekül seine Individualität bewahrt hat, es *kann* sehr wohl unter vielen möglichen Stabilitätslagen[2]) der Lösung oder der Schmelze für eine einzige die Kernbildung derart weitgehend begünstigt sein, daß sie ausschließlich immer von neuem erscheint.

Es kommt weniger darauf an, den Polymorphismus der Isomerie gleichzustellen, als ihn ihr anzugliedern und seine eigene, innere Systematik zu entwickeln.

Beschreibung der Versuche.

Da die Impfwirkung fester Partikeln auf unterkühlte Schmelzen die Grundlage für die dargelegten Folgerungen bildet, war die Technik dieser Versuche so auszubilden, daß man vor Täuschungen möglichst bewahrt blieb. Grundsätzlich zu unterscheiden war zwischen *unspezifischen* Krystallisationsanreizen und *spezifischen Impfakten*.

Da z. B. die p'-Methylchalkon-Schmelze bei Fernhaltung aller sekundären Einflüsse doch stets, besonders bei tieferer Temperatur, spontan Kerne der Modifikation VII, der am wenigsten stabilen, bildet, so sind alle Fälle, in denen in Berührung mit Fremdkörpern (also Impfsubstanzen) VII-Formationen entstehen, mit großer Vorsicht zu be-

[1]) Vgl. dazu: Weygand und Baumgärtel, A. 469, 231 (1929).
[2]) Vgl. dazu A. Reis, B. 59, 1543 (1926).

Digitized by Google

trachten. Ebenso ist nicht ohne weiteres aus dem Auftreten von III-Formationen auf spezifische Impfwirkung zu schließen, da latente III-Kerne in der p'-Methylchalkon-Schmelze, wie sich früher gezeigt hat, oft erst dann in Erscheinung treten, wenn ein äußerer Einfluß (Phasengrenzfläche) hinzutritt. Es ist also einmal eine genaue Kenntnis vom allgemeinen Verhalten der fraglichen Formen nötig, dann aber auch die Kenntnis der individuellen Vorgeschichte des jeweils benutzten Präparats und seiner Spezial-Tücken oder Tugenden. Ein z. B. als II- oder als VI-Formation „konserviertes" p'-Methylchalkon-Präparat liefert nach einmaligem Aufschmelzen mit besonderer Hartnäckigkeit auch bei unspezifischen Anreizen (Reiben, Kratzen, Glaspulver) zunächst diejenige Form zurück, in der es zuletzt vorgelegen hatte. Am besten ist natürlich stets der Schmelz-impf-Versuch, bei dem die Krystalle der Impfsubstanz frisch entstehen und jede das Ergebnis fälschende Reibung ausgeschlossen ist.

Wenn auf besonders tief schmelzende Formen geprüft werden soll, so ist natürlich darauf zu achten, ob in der fraglichen Schmelze nicht schon allein bei bloßer Abkühlung Kerne niedrigschmelzender Modifikationen entstehen.

Als völlig gesichert können die Impfakte dann gelten, wenn dabei neue oder sonst nur schwierig erhältliche Formen auftreten; auch dann sind sie als spezifisch anzusehen, wenn die von der einen Substanz erzeugte Form in der Schmelze der Impfsubstanz die erzeugende Modifikation wieder hervorruft. Nur ist dann darauf zu achten, daß man das Impfmaterial nicht etwa an der ursprünglichen Impfstelle entnimmt, wo sich ja Partikeln der Ausgangssubstanz befinden, sondern es ist am besten, abzuwarten, bis die Erstarrung so weit fortgeschritten ist, daß man es von einer neuen Deckglaskante entnehmen kann, die die wachsende Formation von innen her erreicht.

Helfen kann man sich in Notfällen dadurch, daß man von der ersten Impfstelle aus mehrfach an freie Kanten überimpft, wobei man den Platindraht natürlich jedesmal sorgfältig ausglüht.

Nicht immer wirkt die Impfsubstanz unverzüglich, das ist besonders dann der Fall, wenn man mit tiefschmelzenden Stoffen animpft, die sich oft in der zimmerwarmen Schmelze zunächst teilweise lösen ehe sie ihre Keimwirkung entfalten. Vielleicht werden Schmelzdiagramme in solchen Fällen neue Einblicke verschaffen. Kommt es nur darauf an, gewisse labile Formen zu *erzeugen*, so kann man natürlich oft mit Vorteil durch Reiben und Zerdrücken des Impfmaterials nachhelfen.

Kurze Charakteristik der noch nicht beschriebenen polymorphen Formen.

1. *Chalkon.* Schmelze gut unterkühlbar, läßt sich „altern".

Digitized by Google

a) Schmelzp. 58—59°. — Entsteht aus allen Chalkonpräparaten bei längerem Lagern, auch unter der Mutterlauge aus der metastabilen 57-Form. Wächst unter dem Deckglas langsam, mit ziemlich breiten Flächen, sternförmig, bei roten und grünen Polarisationstönen.

b) Schmelzp. 56—57°. — Erscheint sehr häufig beim Umkrystallisieren in Gestalt langgestreckter, klarer Prismen, die typisch kobaltblau polarisieren. Die Metamorphose 57 → 59 wird vom Sonnenlicht unter der Mutterlauge deutlich beschleunigt. Aus der Schmelze, namentlich bei starker Kühlung, in sphärolithischen Sternen mit ziemlich breiten Radialelementen, reliefartiger Anblick durch optische Täuschung; Sphärolithe oft einheitlich getönt, kobaltblau, seltener grünlich-rötlich. Besonders auffällig beim Wachsen ist ein roter bis rotvioletter Saum an der Front, der dann bei fortschreitender Krystallisation rein kobaltblau wird.

c) Schmelzp. 28°. Nur aus der Schmelze nach dem Animpfen mit p'-Methyl-chalkon II, Dibenzoylmethan 78 oder p-Methyldibenzoylmethan 84. Wächst bei Zimmertemperatur kaum weiter, bei 0 fast identisch mit p-Methyl-chalkon II, bei gleichen Polarisationstönen.

d) Schmelzp. 18°. Nur aus der Schmelze nach dem Impfen mit Dibenzoylmethan 73, diesem deutlich ähnlich. Graue Polarisationstöne, wächst auch bei 0° außerordentlich langsam. Die Schmelzpunktsbestimmung geschah durch Vergleich mit einem in unmittelbare Nähe auf den Objektträger gebrachten Acetophenonkrystall, der beim langsamen Warmwerden des gekühlten Präparats bei um 2° höherer Lufttemperatur wegschmolz, als die am Deckglasrand freiliegenden Partikeln der 18-Form.

e) Metamorphosen.

57 → 59. Bei Zimmertemperatur äußerst träge, 59 vernichtet vollkommen die Struktur der Grundmasse.

28 → 57 und 28 → 59 sehr schnell, auch bei tiefen Temperaturen. Ebenso 18 → 57 und 18 → 59; bei der Metamorphose 28 → 59 sieht man ganz deutlich, wie die „Restschmelze" auf die Umwandlungsfront zu aufgesaugt wird.

2. *p-Methylchalkon.* Schmelze schlecht unterkühlbar, läßt sich nicht „altern".

a) Schmelzp. 96,5°. — Aus der Schmelze beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial, ziemlich schnell wachsend, sehr bunte Polarisationstöne auch in dicken Schichten, bei großen Flächen. Wächst nur in der Nähe des Schmelzpunkts ungestört, wird bei tieferer Temperatur unweigerlich von der 91-Form abgelöst (s. u.). Der Ausdruck „97 wird von 91 abgelöst" bedeutet, daß eine andere, meist weniger stabile Form von der Krystallisationsfront der ersten ausstrahlt.

b) Schmelzp. 91°. — Erscheint aus der Schmelze bevorzugt spontan in Sphärolithen, sehr fein-faserig, oft ganz opak, nur in dünnen Schichten

Digitized by Google

mäßig bunte Polarisationstöne. Wachstumsgeschwindigkeit außergewöhnlich groß, größer als bei 97.

c) Schmelzp. 86°. — Erscheint unter gleichen Bedingungen wie 91 fast stets an den Deckglasrändern, wächst stets nur ganz kurze Zeit und wird dann von 91 abgelöst. Viel breitere Flächen als bei 91, sphärolithisch, ausnahmslos völlig transparent. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde ein Deckglaspräparat in Wasser erhitzt und dabei die Schmelzpunkts-Differenz der unter dem gleichen Deckglas befindlichen 91- und 86-Formen zu 5° ermittelt.

d) Metamorphosen.

91 —➤ 97. Bei Zimmertemperatur auch nach vielen Monaten keinerlei Umwandlung zu bemerken, über 30° steigt dann die Umwandlungsgeschwindigkeit lebhaft an, 97 bringt seinen Krystallisationscharakter deutlich zur Geltung und vernichtet die Grundmassen-Struktur vollkommen.

86 —➤ 97. Bei Zimmertemperatur langsam und launisch, bleibt leicht stecken, Charakter wie bei 91—97.

86 —➤ 91 konnte nie beobachtet werden, bevor bei höherer Temperatur eine Änderung zu sehen gewesen wäre, tritt stets 97 auf.

3. *p,p'-Dimethylchalkon.* Schmelze schlecht unterkühlbar, läßt sich nicht altern.

Schmelzp. 128—129°. Wächst von allen Chalkonformen dem p'-Methylchalkon VII am ähnlichsten, jedoch um das Vielfache schneller. Es treten garbenartige Aggregate auf, in der Primärformation setzt eine bei Zimmertemperatur sehr langsame Umformung ein, die an das Wechselspiel der Untermetamorphosen bei p'-Methylchalkon VII erinnert.

4. *p-Methyl-dibenzoylmethan.* Schmelze gut unterkühlbar, läßt sich gut altern.

a) Schmelzp. 84°. Erscheint beim Umkrystallisieren, aus der Schmelze nicht selten in sehr bunten Sphärolithen, auch vom Rande aus. Im ganzen Charakter dem Dibenzoylmethan 78 nicht unähnlich, Wachstumsgeschwindigkeit ziemlich groß (210 μ/sec bei 20°), zahlreiche Spaltrisse. Entsteht beim Animpfen mit Chalkon 28, p'-Methyl-chalkon II und Dibenzoylmethan 78.

b) Schmelzp. 64°. Aus der Schmelze bevorzugt mit hoher Kernzahl. Erscheint immer von neuem an den gleichen „kritischen Stellen". Typisch sphärolithisch.

Wachstumsformen: α) Bei Zimmertemperatur vom Zentrum aus oft ein aus 4—5 nicht sehr exakt begrenzten Rhomben zusammengesetzter, völlig transparenter Stern, von dem aus nach kurzer Zeit ein chaotisches Wachstum einsetzt, das dem des p'-Methyl-chalkon VI merklich ähnlich ist, braune Nadeln durcheinander wachsend mit klaren Flächen. Die Zentral-Sterne trüben sich von der Peripherie her, sobald die eben beschriebene Wachstumsart einsetzt.

Digitized by Google

β) In der Wärme, bei etwa 40—50° wachsen klare, häufig rot-grün polarisierende breite, undeutlich begrenzte Flächen, auch die chaotische Form geht in die transparente beim Weiterwachsen über, wenn die Temperatur gesteigert wird. Die transparente Formation trübt sich entweder von sich aus oder auch von benachbarten chaotischen Bezirken bei Zimmertemperatur sehr bald. Wachstumsgeschwindigkeit: 40 μ/sec bei 20°.

Entsteht beim Impfen mit p'-Methyl-chalkon III, Dibenzoylmethan 73, p,p'-Dimethyl- und p,p'-Dimethyl-β-oxy-chalkon.

c) Schmelzp. 42°. Entsteht ausschließlich beim Animpfen mit p-Methyl-chalkon 91. Krystallisationsgeschwindigkeit gering: 4,6 μ/sec (20°). Ziemlich breite Flächen, Nadeln neben dreieckigen Elementen und fächerartigen Aggregaten. Teils grau, teils bunt polarisierend, typisch leuchtend orangegelbe Töne der Nadeln, die in anderer Stellung nach Smaragdgrün umschlagen.

d) Metamorphosen.

64 —➤ 84. Charakter: Kräftige Aufhellung der opaken 64-Bezirke, Neigung zum Steckenbleiben, die Grundformation wird nicht vollständig umgebildet, wenigstens tritt der Krystallisationscharakter von 84 nicht klar hervor (wolkige Erscheinungen); Umwandlungsgeschwindigkeit 0,36 μ/sec.

42 —➤ 64, Charakter: Trübung, Umwandlungsgeschwindigkeit 4,2 μ/sec. (20°).

42 —➤ 84; Charakter: Umbau, Umwandlungsgeschwindigkeit sehr groß, größer als die Krystallisationsgeschwindigkeit von 42.

5. *p,p'-Dimethyl-β-oxychalkon.* Schmelze schlecht unterkühlbar, läßt sich nicht altern.

Schmelzp. 127—129°. Nur in einer Form erhältlich. Breite, rotgrün polarisierende Flächen, Krystallisationsgeschwindigkeit sehr groß. Impft die p'-Methylchalkon-Schmelze zu den Formen III, V, und IV, Untermetamorphosen wie bei 3 konnten aber noch nicht beobachtet werden.

6. *β-Äthoxychalkon* vom Schmelzp. 43°. Schmelze läßt sich gut unterkühlen, verträgt aber hohes Erhitzen nicht.

Beim Animpfen mit p-Methyl-β-äthoxychalkon (s. u. Ziff. 8) entsteht eine Form vom Schmelzp. 43°, deren Wachstumscharakter dem 78-Polymorphen des gleichen Stoffs entfernt ähnelt, doch sind die Polarisationstöne leuchtender, die Wachstumsgeschwindigkeit ist gering, β-Äthoxychalkon 63 und 78 zehren sie ziemlich schnell auf.

7. *p'-Methyl-β-äthoxychalkon.* Schmelze läßt sich gut unterkühlen, hohes Erhitzen schädlich.

a) Schmelzp. 73°. Entsteht aus der Schmelze bevorzugt und beim Animpfen mit dem durch Umkrystallisieren gewonnenen Ausgangsmaterial. Wachstumscharakter sehr ähnlich dem des β-Äthoxychalkons 63,

Digitized by Google

impft dessen Schmelze sofort zur 63-Form an und wird von ihr erzeugt. Wachstumsgeschwindigkeit gering.

b) Schmelzp. 56—58°. Entsteht aus der Schmelze manchmal spontan, wächst ganz besonders langsam, dem β-Äthoxychalkon 78 ähnlich, wird von diesem erzeugt und impft dessen Schmelze zur selben 78-Form an. Die Metamorphose 58 —➤ 78 verläuft ziemlich rasch.

8. *p-Methyl-β-äthoxychalkon.* Schmelze läßt sich nicht besonders gut unterkühlen.

Schmelzp. 91°. Aus der Schmelze spontan sowie beim Animpfen mit dem Ausgangsmaterial und mit β-Äthoxychalkon 43 (s. o. Ziff. 6). Feinfaserige Sphärolithe, zum Teil bunte, typisch kornblumenblaue Polarisationstöne, Krystallisationsgeschwindigkeit mäßig.

9. *p,p'-Dimethyl-β-äthoxychalkon.* Schmelze läßt sich gut unterkühlen.

Schmelzp. 80—81°. Erschien beim Umkrystallisieren nach der Synthese, krystallisiert aus der Schmelze ungeheuer langsam, etwas schneller bei erhöher Temperatur. Scheint sich sehr langsam in eine früher erhaltene Form vom Schmelzp. 106—107° umzulagern.

10. *α-Bromchalkon.* Läßt sich gut unterkühlen.

Schmelzp. 45°. Erstarrt spontan nur sehr schwierig, beim Animpfen der Deckglasränder wird fast die gesamte Schmelze aus dem Inneren herausgesaugt, E.-M. undeutlich, nur gelegentlich größere Flächen. Krystallisationsgeschwindigkeit sehr gering.

11. *p'-Methyl-α-bromchalkon.* Schmelze läßt sich gut unterkühlen.

a) Schmelzp. 66—67°. Wird bei der Synthese und beim Umkrystallisieren erhalten. Erscheint aus der Schmelze entweder beim Impfen oder spontan in einer entfernt an den E.-M. von β-Äthoxychalkon 78 erinnernden Weise (Blasenphänomen). Krystallisationsgeschwindigkeit mäßig, impft p'-Methylchalkon zur Form VI (träge). Scheint sich beim Liegen sehr langsam zu polymerisieren.

b) Schmelzp. 58°. Wird nur von α-Bromchalkon 45 aus der Schmelze hervorgerufen. Erinnert im E.-M. etwas an p'-Methyl-chalkon VI; Krystallisationsgeschwindigkeit sehr gering. Impft α-Bromchalkon an, was die 67-Form nicht tut. Wird von der 67-Form ziemlich langsam aufgezehrt.

Scheint sich beim Liegen sehr schnell zu polymerisieren, das hochschmelzende Umwandlungsprodukt verschwindet beim höheren Erhitzen aber vollkommen. (Depolymerisation?)

12. *p-Methyl-α-bromchalkon.* Schmelze läßt sich gut unterkühlen.

Schmelzp. 66—67°. Wird beim Umkrystallisieren nach der Synthese erhalten. Aus der Schmelze wachsen beim Impfen breite, gezackte,

Digitized by Google

spitzwinklige Elemente mit rot-grünen Polarisationstönen, dazwischen schmälere, niemals bunte, Nadeln. Vom Krystallisationszentrum oder der Impfstelle aus verbreitet sich bald eine Untermetamorphose. Sie erscheint als filigranartiges Muster in den breiten Flächen, die Nadeln bleiben (scheinbar?) unverändert. Die Front der Unterform schreitet fast gleichschnell fort, wie die Krystallisationsfront in der Schmelze. Sie kann bei bestimmter gegenseitiger Lagerung sich sogar der Front unmittelbar nähern, vermag aber nicht in den Schmelzraum durchzubrechen. Der Vorgang bildet ein hervorragendes Demonstrationsobjekt für Umwandlungsmechanismen: Stellt man eine breite Fläche der Primärformation bei gekreuzten Nikols auf Dunkel ein, so scheint es buchstäblich, als ob die U.-F. aus einer isotropen Schmelze wüchse, während sie sich tatsächlich mit relativ hoher Geschwindigkeit in der festen Grundformation ausbreitet. Vielleicht ist die Umwandlung enantiotrop. Sie setzt auch im Inneren spontan ein. Schmelzpunktsunterschiede sind nicht zu finden.

Studien in der Fenchenreihe. II;

von *Gust. Komppa.*

Über ein homologes Isofenchen.

[Aus dem chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Helsinki, Finnland.]

(Eingelaufen am 29. Mai 1929.)

Wie bekannt hat man schon vor längerer Zeit durch die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Campher und auf Fenchon die entsprechenden tertiären Alkohole, Methyl-borneol, und Methyl-fenchylalkohol[1]) dargestellt. Aus diesem hat man dann durch Wasserabspaltung homologe Terpene, nämlich ein Methyl-camphen und ein Methyl-α-fenchen erhalten.[2]) Und zwar geben beide obengenannte tertiäre Alkohole dieselbe Mischung von Terpenen, so daß hier durch die „*Wagnersche Umlagerung*" ein Übergang vom Camphertypus in den Fenchen- bzw. Camphentypus und um-

[1]) Zelinsky, B. 34, 2883 (1901).

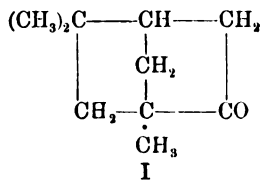
[2]) Wallach, A. 353, 218 (1907); Bredt, J. pr. (2) 98, 96 (1918); Ruzicka, Helv. I, 114 (1918); A. 440, 322 (1924); Nametkin, Ж 50, 254 (1918); 51, 139 (1919); A. 432, 207 (1923); 438, 203 (1924).

Digitized by Google

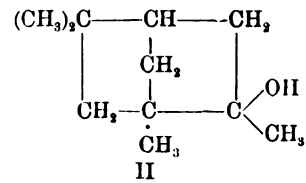
gekehrt vor sich geht. Hierdurch ist es auch Ruzicka (a. a. O.) geglückt, die gegenseitige Umlagerung von Camphen und Fenchen durchzuführen.

Dagegen ist das dem Fenchon isomere *Isofenchon,* meines Wissens, in dieser Hinsicht noch gar nicht untersucht worden. Ich nahm daher schon im Jahre 1921, mit meinem damaligen Schüler H. H. Paasivirta, Versuche in dieser Richtung vor. Es interessierte mich insbesondere zu sehen, ob hier der Isofenchontypus, wie bei dem von mir[1]) früher untersuchten niederen Homologen, dem β-Fenchocamphoron (= Apo-isofenchon) unverändert bleibt, wie man es auch auf Grund der theoretischen Entwicklungen von Ruzicka erwarten sollte, oder ob es sich verändert, wie bei den obenerwähnten Isomeren des Isofenchons.

Durch die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Isofenchon (I) bekamen wir zuerst einen neuen tertiären Alkohol, *Methyl-isofenchol* (II) vom Siedep. 82° (10 mm) und Schmelzp. 47°.



I



II

Dieser Alkohol ist nun, ebenso wie sein niederes Homologes, das Methyl-β-fenchocamphorol[2]), relativ beständig. Er spaltet beim Sieden unter gewöhnlichem Druck nur zum geringen Teil Wasser ab. Beim Erhitzen mit Natriumbisulfat geht aber die Wasserabspaltung quantitativ vonstatten und man bekommt einen zwischen 157—162° siedenden Kohlenwasserstoff.

Wir haben diesen durch Fraktionierung unter Anwendung eines Youngschen Dephlegmators, in 2 Fraktionen geteilt, die folgende Eigenschaften besaßen: Siedep. 157—160° (kleinerer Teil) $D_4^{20} = 0{,}84848$: $n_D^{20{,}5} = 1{,}46082$; MR = 48,49.

[1]) Komppa u. Roschier, Über die partielle Synthese des β- und γ-Fenchens. Annal. Akad. Scient. Fenn. A. Tom. X. Nr. 15 (1917); C. 1918, I. 622.

[2]) Komppa u. Roschier (a. a. O.).

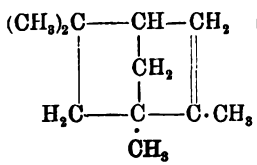
Digitized by Google

Siedep. 160—162° (größerer Teil) $D^{20}_4 = 0{,}85205$; $n_D^{20{,}5} = 1{,}46261$; MR = 48,47.

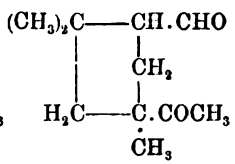
Ber. für einen tricycl. $C_{11}H_{18}$ ist MR = 46,40; Ber. für $C_{11}H_{18}$ ⟦ = 48,13.

Nach der Größe der Mol-Refraktion zu beurteilen enthalten beide Fraktionen hauptsächlich denselben Kohlenwasserstoff, der entweder ein *endo* oder *semicyklisch* ungesättigtes Methyl-fenchen oder eine Mischung von beiden ist. Um Klarheit in dieser Hinsicht zu schaffen wurde die Mischung von beiden Fraktionen in Eisessiglösung ozonisiert. Nach der Spaltung des erhaltenen Ozonids bekamen wir eine neutrale Substanz mit *Aldehyd*-Eigenschaften und einen sauren Bestandteil, der eine einbasische *Ketosäure,* mit der $CH_3.CO$-Gruppe, enthielt; denn diese Säure gab, mit Natriumhypobromit weiter oxydiert, unter Abspaltung von Bromoform, eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$ die sich mit der *d,l-cis-Fenchocamphersäure (VI)* identisch zeigte.

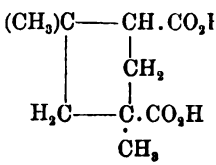
Diese Versuchsresultate sind wohl nur auf folgende Weise zu verstehen: Der Hauptbestandteil des Wasserabspaltungs-Produktes, aus dem tertiären Alkohol ist ein endocyclisch ungesättigtes *Methyl-isofenchen* von der Formel III. Aus diesem entsteht zuerst bei der Spaltung des Ozonids ein *Keto-aldehyd* (IV), daraus die entsprechende *Ketosäure* und aus dieser die schon lange bekannte *cis-Fenchocamphersäure* (V).



III



IV

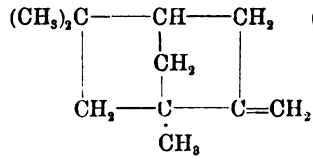


V

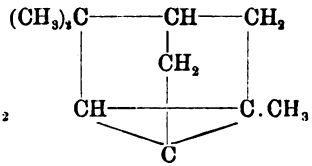
Ob das Wasserabspaltungsprodukt auch das semicyclische Methyl-β-fenchen (VI) und das tricyclische Methylcyclofenchen (VII) in *kleineren Mengen* enthält, wie es ja theoretisch möglich wäre, konnten wir bis jetzt, mit den uns zur Verfügung stehenden kleineren Substanzmengen

Digitized by Google

nicht beurteilen. Ich werde die Versuche mit größeren Mengen noch wiederholen.



VI



VII

Auf alle Fälle zeigen die erhaltenen Resultate, daß *hier das Kohlenstoffskelett des Isofenchons unverändert bleibt* oder mit anderen Worten: *Hier erfolgt keine Wagnersche Umlagerung.*

Experimenteller Teil.

Darstellung des Methyl-isofenchols. 2,66 g Magnesium wurden von 12,3 g Methyljodid in absoluter ätherischer Lösung gelöst. In diese Lösung wird dann, unter Eiswasserkühlung eine Lösung von 10 g aus reinem Semicarbazon regeneriertes Isofenchon, wieder in absoluter ätherischer Lösung, allmählich eingetropft. Die Mischung wurde dann noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wurde im Vakuum destilliert, siedete konstant bei 82° (10 mm) und erstarrte vollständig beim Abkühlen. Ausbeute 5 g. Umkrystallisiert aus verdünntem Alkohol schmolz der neue tertiäre Alkohol bei 47°.

0,1420 g Subst.: 0,4110 g CO_2, 0,1535 g H_2O.

$C_{11}H_{20}O$	Ber.	C 78,50	H 11,98
	Gef.	„ 78,93	„ 11,91.

Wasserabspaltung aus Methyl-isofenchol.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet zwar der tertiäre Alkohol Wasser ab, aber nur zu einem geringen Teil; denn wenn man das vorübergehende Destillat nachher über Natrium destilliert, so geht zwar ein kleiner Teil als ein, nach Fenchen riechendes, zwischen

Digitized by Google

160—162° siedendes Öl über, der größte Teil bleibt aber als teilweise verkohltes Alkoholat am Natrium gebunden im Destillationskolben zurück.

Das Methyl-isofenchol wurde deshalb, zur quantitativen Wasserabspaltung, mit Natriumbisulfat auf folgende Weise behandelt: 5 g tertiärer Alkohol wurden mit 14 g wasserfreiem Kaliumbisulfat gemischt und in einem Fraktionierkolben im Ölbade, unter Einleitung von Kohlendioxyd, auf 155—160° erhitzt. Sobald das Schäumen nachgelassen hatte wurde die Temperatur erhöht, so daß das gebildete Kohlenwasserstoffgemisch langsam überdestillierte. Das Destillat wurde mit Alkali und Wasser gut gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Unter Anwendung von einem kleinen Youngschen Dephlegmator, mit Natrium destilliert erhielten wir zuerst eine kleinere Vorfraktion von 157—160° und eine Hauptfraktion (2,2 g) von 160—162°. Die letztgenannte wurde analysiert.

0,2001 g Subst.: 0,6442 g CO_2, 0,2135 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$	Ber.	C 87,92	H 12,08
	Gef.	„ 87,85	„ 11,95.

Die physikalischen Konstanten wurden schon in dem allgemeinen Teil für beide Fraktionen angegeben.

Ozonisation des Methyl-fenchens.

Die Mischung von beiden Fraktionen wurde in gewohnter Weise in Eisessiglösung ozonisiert, und das entstandene Ozonid durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade zersetzt. Dann wurde die Essigsäure im Vakuum abdestilliert und das Spaltungsprodukt mit Sodalösung in neutralen und sauren Bestandteil getrennt. Der kleinere neutrale Teil gab eine deutliche Aldehydreaktion und oxydierte sich leicht in der Luft weiter. Die Menge erlaubte keine weitere Untersuchung, aber man irrt sich kaum, wenn man sagt, daß er aus dem *Ketoaldehyd* von Formel IV bestand.

Der saure Teil bildete ein dickes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

0,1400 g Substanz erforderten zur Neutralisation 7,4 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge; berechnet für eine einbasische Säure $C_{11}H_{18}O_3$: 7,1 ccm.

Digitized by Google

Diese ölige Säure ließ sich mit Natriumhypobromitlösung unter Abscheidung von Bromoform, weiter oxydieren. Sie enthielt also eine Acetylgruppe und bestand sicher aus der dem Ketoaldehyd entsprechenden *Ketosäure.*

Oxydation der Ketosäure mit NaOBr. 0,54 g obiger Ketosäure wurden in alkalischer Lösung mit einer Lösung von Natriumhypobromit, dargestellt aus 1,5 g NaOH, 25 ccm Wasser und 2,0 g Brom, oxydiert. Es schied sich sogleich Bromoform bzw. Tetrabrom-methan aus. Nach kurzem Stehen wurde etwas Natriumbisulfit und dann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, die Lösung filtriert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dickes Öl zurück, das sich aus heißem Wasser krystallisieren ließ. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 168—171° und der Schmelzpunkt stieg nach der Umkrystallisation aus alkoholhaltigem Wasser auf 172—173°. Gemischt mit reiner *d,l-cis* Fenchocamphersäure (Schmelzp. 173—174°) entstand keine Schmelzpunktsdepression.

0,0132 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 1,27 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge; berechnet für zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$: 1,30 ccm.

Also bestand die erhaltene Säure aus der *d,l-cis-Fenchocamphersäure* (V).

Dem Dipl.-Ingenieur H. H. Paasivirta, der mir bei der Ausführung der Versuche eifrig geholfen hat, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

(Abgeschlossen am 3. Juli 1929).

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium in Göttingen.]

(Eingelaufen am 8. Mai 1929).

Umlagerungsversuche am Ergosterin;

von *A. Windaus* und *E. Auhagen.*

Mit 2 Figuren im Text.

Wird das Ergosterin $C_{27}H_{42}O$ bei vollkommenem Ausschluß von Luft ultraviolett bestrahlt, entstehen isomere Alkohole, die sich chemisch vor allem dadurch vom Ergosterin unterscheiden, daß sie mit Digitonin keine schwer löslichen Additionsprodukte bilden. Auch die Hydroderivate dieser Bestrahlungsprodukte sind durch Digitonin nicht fällbar.

Um über die Art der Photoisomerisierung des Ergosterins Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es uns nicht aussichtslos, nach chemischen Methoden Isomere des Ergosterins und Hydroderivate derselben zu bereiten und hierbei hauptsächlich auf solche Alkohole zu fahnden, die durch Digitonin nicht fällbar seien; diese letzteren sollten dann mit den photochemisch bereiteten Isomeren verglichen werden.

Vom *Ergosterin* (*Ergosterin A*) ausgehend haben Reindel, Walter und Rauch[1]), mit Chlorwasserstoff ein „*Iso-ergosterin*“ (*Ergosterin B*)[2]) bereitet, das durch Digitonin fällbar ist. Ein weiteres Isomeres des Ergosterins entsteht, wenn man Ergosterin mit Cinnamoylchlorid oder Benzoylchlorid auf 170° erhitzt und den gebildeten Ester verseift[3]); das

[1]) A. 452, 42 (1927).

[2]) Da es noch nicht möglich ist, eine rationelle Nomenklatur der Ergosterinderivate durchzuführen, wollen wir vorläufig folgendermaßen verfahren: Wir bezeichnen alle isomeren Ergosterine, die dasselbe Ergostanol geben wie Ergosterin, als Ergosterine und unterscheiden sie durch große lateinische Buchstaben, die wir an den Namen hängen also Ergosterin A, Ergosterin B.

[3]) Windaus und Rygh, Nachr. Ges. d. Wissenschaften Göttingen, Mathem.-Phys. Klasse 1928, S. 212.

Digitized by Google

so erhaltene Sterin (*Ergosterin C*) fällt ebenfalls mit Digitonin, es unterscheidet sich durch seine Drehung von Reindels Isoergosterin. Von Windaus und Borgeaud[1]) ist noch ein *Neo-ergosterin* beschrieben worden, das mit Digitonin ein ziemlich leicht lösliches Additionsprodukt gibt. Übrigens ist nach Windaus und Borgeaud die Formel des Neoergosterins nicht ganz sicher, vielleicht ist es kein Isomeres des Ergosterins, sondern ein um zwei Wasserstoffe ärmeres Sterin der Formel $C_{27}H_{40}O$.

Im Anschluß an frühere Versuche über die *Umlagerung des Cholesterins mit Nickel*[2]) haben wir jetzt die entsprechenden Versuche am *Ergosterin* und *Dehydro-ergosterin* vorgenommen. Cholesterin lieferte mit Nickel ein Gemisch von *Cholestanon* und *Koprostanon*; die Reaktion verläuft also in der Art, daß die beiden Wasserstoffatome der sekundären Alkoholgruppe zur Absättigung der einen Doppelbindung verwendet werden und daß außerdem an einem Teil des Materials eine sterische Umlagerung am Kohlenstoffatom 1 stattfindet.

Ganz ähnlich ist auch die Reaktion am Ergosterin: Beim Erhitzen des Ergosterins mit Nickel bilden sich zwei isomere Ketone von derselben Formel wie Ergosterin. Das eine ist das normale Keton des Dihydro-ergosterins, das *Ergosta-dienon,* es geht bei der Hydrierung mit Natrium und Äthylalkohol in das schon bekannte, mit Digitonin fällbare *Dihydro-ergosterin* über. Bei der katalytischen Hydrierung liefert es das *allo-α-Ergostanol*, das ebenfalls mit Digitonin reagiert. Das andere, leichter lösliche Keton, das wir *u-Ergostadien-on* nennen wollen, haben wir nicht in reinem Zustande isoliert; bei der Hydrierung mit Natrium und Alkohol gibt es einen isomeren, zweifach ungesättigten Alkohol, das *u-Ergostadien-ol*, das von Digitonin nicht gefällt wird. Bei der katalytischen Hydrierung liefert es ein durch Digitonin nicht fällbares *u-Ergostanol*[3]) $C_{27}H_{48}O$.

---

[1]) A. 460, 236 (1928).

[2]) A. 453, 101 (1927). Hier sind auch die Strukturformeln angeführt.

[3]) Alle Ergosterinderivate, die bei der katalytischen Hydrierung *u-Ergostanol* geben, haben wir als *u-Ergosterine* (umgelagerte Ergosterine) bezeichnet.

Digitized by Google

Ganz wie das Ergosterin verhält sich auch das *Dehydroergosterin*[1]) gegenüber Nickel, es liefert mit Nickel zwei isomere Ketone $C_{27}H_{40}O$, die wir als *Ergosta-trienon D* und *u-Ergosta-trienon* bezeichnen. Das eine schwer lösliche Keton liefert bei der Hydrierung mit Natrium und Alkohol einen mit Digitonin fällbaren Alkohol, der dem Ergosterin isomer ist und als *Ergosta-trienol D* bezeichnet werden soll; er kann auch durch *Dehydrierung* des Dihydro-ergosterins mit Mercuriacetat erhalten werden; bei der Hydrierung liefert er das allo-α-Ergostanol. Das andere, leichter lösliche Keton führt zu einem dreifach ungesättigten Alkohol, dem *u-Ergosta-trienol,* das durch Digitonin nicht fällbar ist; bei der katalytischen Hydrierung desselben entsteht das *u-Ergostanol,* das mit dem obenerwähnten Stoff gleichen Namens identisch ist.

Die neuen ungesättigten Alkohole und Ketone haben wir sämtlich auf antirachitische Wirksamkeit untersucht; sie sind in unbestrahltem und bestrahltem Zustande unwirksam. Einen Vergleich des *u-Ergostanols* mit den Perhydroderivaten der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins haben wir noch nicht zu Ende geführt.

Ergosta-dienon $C_{27}H_{42}O$.

5 g Ergosterin wurden mit 0,9 g fein verteiltem Nickel gemischt und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr $3^1/_2$ Stunden auf 225° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrs wurde der schwarze Schmelzkuchen mit Äther erschöpfend extrahiert und die erhaltene ätherische Lösung auf etwa 30—40 ccm eingeengt. Nach einiger Zeit schieden sich gelbe Blättchen von Ergosta-dienon aus, die aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert wurden, bis der Schmelzpunkt bei 182—183° konstant blieb. Ausbeute 0,5 g. Die grünlichgelbe Farbe verschwand erst, als die Krystalle während 15 Minuten mit Essigsäureanhydrid erwärmt wurden.

5,001 mg Subst.: 15,585 mg CO_2, 5,02 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O$	Ber.	C 84,74	H 11,07
	Gef.	„ 84,99	„ 11,23.

0,0638 g Subst. zu 3 ccm Chloroform gelöst.

2 dm Rohr. $\alpha = +0{,}08°$; $[\alpha]_D^{19} = +2°$.

[1]) Windaus u. Linsert, A. 465, 153 (1928).

Digitized by Google

Farbenreaktionen einer 1-proc. Chloroformlösung: Liebermann-Burchardsche Probe mit Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure: rot, blau, grün. Mit Arsenchlorid und Antimonchlorid erfolgt keine Färbung.

Ergosta-dienon krystallisiert in Blättchen, es ist leicht löslich in Chloroform, schwerer löslich in Äther, wenig löslich in Alkohol und Petroläther.

Das *Oxim* wurde durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Dienons mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat bereitet; das beim Abkühlen der Lösung ausfallende Oxim wurde aus Chloroform–Alkohol umkrystallisiert und so in kleinen Nadeln erhalten, die sich zwischen 240—250° zersetzten; es ist ziemlich schwer löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

4,545 mg Subst.: 0,130 ccm N_2 (17°, 767 mm).

$C_{27}H_{43}ON$ Ber. N 3,53 Gef. N 3,41.

Zur *Hydrierung* wurde eine konz. Lösung des Ergosta-dienons in absolutem Alkohol $1^1/_2$ Stunden lang mit Natrium behandelt; nach Zusatz von Wasser wurde die Lösung ausgeäthert; das aus dem ätherischen Auszug gewonnene Reaktionsprodukt erwies sich durch Schmelzpunkt und Drehung als identisch mit dem *Dihydro-ergosterin*; auch das Acetat stimmte in Schmelzpunkt und Drehung mit dem Dihydro-ergosteryl-acetat überein. Bei der katalytischen Hydrierung lieferte es das *allo-α-Ergostylacetat*, das durch seine physikalischen Konstanten sowie diejenigen seines Verseifungsproduktes identifiziert wurde.

u-Ergosta-dienol $C_{27}H_{44}O$.

Neben dem *Ergosta-dienon* entsteht bei der Behandlung des Ergosterins mit Nickel in etwa 80 Proc. Ausbeute ein rotes Öl; es enthält neben dem Ergosta-dienon und anderen Stoffen auch das *u-Ergosta-dienon*, das sich aber nicht in reinem Zustande isolieren ließ. Die isomeren Ketone wurden darum sogleich in die entsprechenden Alkohole verwandelt und diese nach der Digitoninmethode ge-

Digitized by Google

trennt. 4 g des Öls wurden in 125 ccm absolutem Alkohol gelöst und 2 Stunden mit metallischem Natrium hydriert. Nach Zusatz von Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in etwa 500 ccm 95-proc. Alkohol gelöst und die Lösung mit überschüssiger Digitoninlösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Digitonids, das hauptsächlich aus Dihydro-ergosterin-digitonid bestand, wurde das Filtrat mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petrolätherextrakt eingedampft. Da der Rückstand nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde er mit Essigsäure-anhydrid acetyliert; aus dem Gemisch der Acetylierungsprodukte gelang es nach einiger Mühe, durch Auskochen mit Methylalkohol einen Teil zur Krystallisation zu bringen. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Methylalkohol wurde er rein erhalten. Ausbeute 0,4 g.

Dieses *Acetyl*derivat krystallisiert in breiten Nadeln vom Schmelzp. 128°; es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Aceton, schwerer löslich in Methylalkohol.

4,044 mg Subst.: 12,130 mg CO_2, 3,98 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_2$	Ber.	C 81,62	H 10,88
	Gef.	„ 81,80	„ 11,04.

22,3 mg mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = + 0{,}645°$, $[\alpha]_D^{18°} = + 58°$.

Durch zweistündiges Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge wurde das Acetylderivat zum freien Alkohol, dem *u-Ergosta-dienol*, verseift. Dieses wurde mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und so in feinen Nadeln vom Schmelzp. 170° erhalten. Es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Aceton, schwerer löslich in Alkohol. Die Liebermann-Burchardsche Farbprobe ist positiv, die Reaktion mit Arsentrichlorid und Antimontrichlorid ist negativ.

5,120 mg Subst.: 15,810 mg CO_2, 5,28 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O$	Ber.	C 84,30	H 11,54
	Gef.	„ 84,22	„ 11,54.

25,1 mg mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = + 0{,}525°$, $[\alpha]_D^{17} = + 42°$.

Digitized by Google

u-Ergostanol $C_{27}H_{48}O$.

0,15 g *u-Ergosta-dienol-acetat* wurden in Eisessig gelöst und fünf Stunden mit Platin und Wasserstoff bei 60° geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde die essigsaure Lösung im Vakuum eingedampft und das zurückbleibende Öl in Äther-Methylalkohol gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 96° schmolzen und keine Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid + konz. Schwefelsäure gaben. Das Hydrierungsprodukt ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Petroläther und Aceton, schwerer löslich in Methylalkohol.

4,302 mg Subst.: 12,740 mg CO_2, 4,475 mg H_2O.

$C_{29}H_{50}O_2$ Ber. C 80,86 H 11,71 Gef. C 80,77 H 11,64.

13,4 mg wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}26°$, $[\alpha]_D^{+17} = +39°$.

Durch zweistündiges Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge wurde das Acetat zum freien Alkohol, dem *u-Ergostanol* verseift. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol wurde er in feinen Nadeln vom Schmelzp. 184° erhalten. Er ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und besitzt kein großes Krystallisationsvermögen; von Digitonin wird er nicht ausgefällt. Die schwere Zugänglichkeit des Stoffes hat uns bisher daran gehindert, ihn ausführlich zu charakterisieren, doch soll dies nachgeholt werden.

11,1 mg Substanz wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}19°$, $[\alpha]_D^{18} = +34°$.

Ergosta-trienon D.

4 g Dehydro-ergosterin wurden mit 0,7 g fein verteiltem Nickel im Rohr ebenso erhitzt und weiterverarbeitet wie es für das Ergosterin beschrieben worden ist. Aus dem ätherischen Extrakt des Reaktionsgemisches schieden sich gelbe Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren zunächst aus Petroläther, dann aus Äthylalkohol konstant bei 199—200° schmolzen; auch hier verschwand die gelbe Farbe der Krystalle erst, als sie mit Essigsäureanhydrid

Digitized by Google

erwärmt wurden. Das Absorptionsspektrum des reinen Ergosta-trienons D ist auf Fig. 1 wiedergegeben Die Hauptabsorption findet sich bei 240 mμ.

5,021 mg Subst.: 15,650 mg CO_2, 4,81 mg H_2O.

$C_{27}H_{40}O$	Ber. C 85,19	H 10,60
	Gef. „ 85,01	„ 10,72.

22,6 mg Substanz mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.
1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}63°$, $[\alpha]_D^{20} = +56°$.

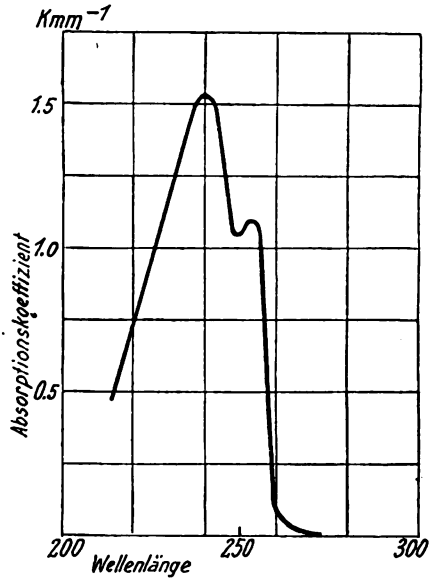


Fig. 1. Ergosta-trienon D 0,02 Proc. in Äther.

Das in der üblichen Weise bereitete *Oxim* krystallisiert in Nadeln, die sich bei etwa 245° zersetzen.

3,262 mg Subst.: 0,099 ccm N_2 (21,5°, 757 mm).

$C_{27}H_{41}ON$ Ber. N 3,54 Gef. N 3,50.

Ergosta-trienol D.

Eine Lösung von 0,35 g Ergosta-trienon D in möglichst wenig absolutem Alkohol wurde während $1^1/_2$ Stunden mit Natrium behandelt. Nach Zusatz von Wasser wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und das mit Äther extrahierte Material so oft aus Äther–Methylalkohol umkrystalli-

Digitized by Google

siert, bis der Schmelzpunkt bei 165—166° konstant blieb. Das *Ergosta-trienol D* krystallisiert in flachen Nadeln, von Digitonin wird es gefällt, mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure färbt sich die Chloroformlösung des Trienols grün und dann braun. Das Absorptionsspektrum ist demjenigen des entsprechenden Ketons sehr ähnlich, die Hauptabsorptionsbande liegt um 40 mμ im kurzwelligeren Gebiet als diejenige des Ergosterins.

4,870 mg Subst.: 15,115 mg CO_2, 4,85 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O$	Ber.	C 84,74	H 11,07
	Gef.	„ 84,64	„ 11,14.

21,1 mg Substanz wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}23°$, $[\alpha]_D^{20} = +22°$.

Die Titration mit Benzopersäure weist auf das Vorhandensein von drei Doppelbindungen hin. Das *Acetylderivat* des Trienols wurde mittels Essigsäureanhydrid dargestellt. Es krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 171°.

2,995 mg Subst.: 8,978 mg CO_2, 2,881 mg H_2O.

$C_{29}H_{44}O_2$	Ber.	C 82,01	H 10,45
	Gef.	„ 81,75	„ 10,76.

24,6 mg Substanz wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}215°$, $[\alpha]_D^{17} = +17{,}5°$.

Ergosta-trienol D aus Dihydro-ergosterin mit Mercuriacetat.[1])

Eine Lösung von 5 g Dihydro-ergosterin in 250 ccm Äthylalkohol wurde mit 10 g Mercuriacetat und 5 ccm Eisessig während 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Mercuroacetats wurde das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Chloroform digeriert. Hierbei blieben Mercuroacetat und Mercuriacetat unlöslich zurück, während das aus Dihydro-ergosterin entstandene Reaktionsprodukt in Lösung ging. Da es noch geringe Mengen Dihydro-ergosterin enthielt, wurde die Dehydrierung mit kleinen Mengen Mercuriacetat ein zweites und drittes Mal wiederholt. Die nunmehr gewonnene

[1]) Nach Versuchen von Herrn cand. chem. Bock.

Digitized by Google

Verbindung schmolz bei 160—162° und zeigte für $[\alpha]_D$ die Drehung von + 18°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 164° und $[\alpha]_D$ auf + 21°.

0,0114 g Substanz wurden zu 2 ccm Chloroform gelöst.
1 dm-Rohr, $\alpha = + 0{,}12°$; $[\alpha]_D^{19} = + 21°$.

Der Stoff erwies sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Drehung und Absorptionsspektrum als identisch mit dem *Ergosta-trienol D.*

u-Ergosta-trienon.

In den Mutterlaugen des Ergosta-trienons D vom Schmelzp. 199° findet sich noch ein zweites, viel leichter

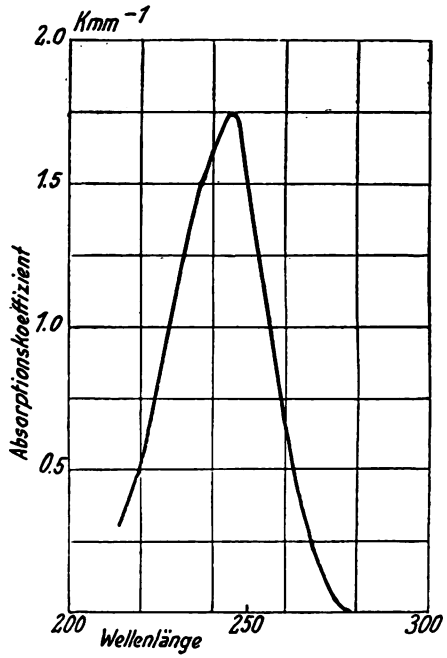


Fig. 2. u-Ergosta-trienon 0,02 Proc. in Äther.

lösliches Keton, dessen Reindarstellung schwierig ist. Es soll u-Ergosta-trienon genannt sein. Es wurde aus den Mutterlaugen mit Hilfe von Aceton—Wasser oder Petrol-

Digitized by Google

äther krystallinisch gewonnen und häufig umkrystallisiert; es zeigte schließlich den Schmelzp. 130—131°. In Chloroform, Äther, Essigester, Aceton ist es leicht löslich, etwas schwerer löslich ist es in Alkohol, es krystallisiert in farblosen Blättchen.

5,239 mg Subst.. 16,420 mg CO_2, 5,02 mg H_2O.

$C_{27}H_{40}O$	Ber.	C 85,19	H 10,60
	Gef.	„ 85,48	„ 10,72.

Das Absorptionsspektrum des Ketons ist in Fig. 2 wiedergegeben.

23,3 mg Subst. wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}615°$, $[\alpha]_D^{19} = +53°$.

Das *Oxim* des Ketons wurde nicht zur Krystallisation gebracht; es gab aber richtige Analysenzahlen.

u-Ergosta-trienol $C_{27}H_{42}O$.

0,2 g des Ketons wurden in absolutem Alkohol gelöst; die Lösung wurde während 2 Stunden mit Natrium behandelt, wobei das Keton zum Alkohol reduziert wurde. Dieser krystallisiert verhältnismäßig schwer; er wurde nach mehrmaligem Umlösen aus wäßrigem Aceton oder wäßrigem Methylalkohol in feinen Nadeln erhalten, die bei 154° schmolzen. Das *u-Ergosta-trienol* fällt nicht mit Digitonin, die Farbreaktion nach Liebermann-Burchard ist positiv, mit Antimonchlorid erfolgt keine Färbung.

4,840 mg Subst.: 15,035 mg CO_2, 4,88 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O$	Ber.	C 84,74	H 11,07
	Gef.	„ 84,72	„ 11,28.

20,7 mg Subst. wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +0{,}91°$, $[\alpha]_D^{16} = +88°$.

Das *Acetylderivat* des Alkohols krystallisiert in breiten Nadeln und schmilzt bei 151°.

4,979 mg Subst.: 14,950 mg CO_2, 4,68 mg H_2O.

$C_{29}H_{44}O_2$	Ber.	C 82,01	H 10,45
	Gef.	„ 81,89	„ 10,52.

25,7 mg Subst. wurden mit Chloroform zu 2 ccm gelöst.

1 dm-Rohr, $\alpha = +1{,}32°$, $[\alpha]_D^{17} = +103°$.

Bei der katalytischen Perhydrierung entsteht das oben beschriebene u-Ergostyl-acetat vom Schmelzp. 96°.

Digitized by Google

Über einige Umsetzungen des Ergosterinperoxyds;

von *A. Windaus*, *W. Bergmann* und *A. Lüttringhaus*.

Wie Windaus und Brunken[1]) seinerzeit mitgeteilt haben, erhält man aus dem Ergosterin ein schön krystallisiertes Peroxyd, wenn man eine alkoholische Lösung des Ergosterins unter Zusatz von Eosin und unter Durchleiten von Luft dem sichtbaren Licht aussetzt. Dieses Peroxyd haben wir in der letzten Zeit etwas ausführlicher untersucht.

Thermische Umlagerung des Ergosterinperoxyds $C_{27}H_{42}O_3$.

Wird Ergosterinperoxyd im Hochvakuum bei etwa 200° destilliert, findet sich im Destillat ein krystallisierter Stoff, der dieselbe Formel besitzt wie das Peroxyd, aber keine Peroxydreaktionen mehr gibt; er enthält eine Hydroxylgruppe wie das Peroxyd, eine Ketogruppe, die im Peroxyd nicht vorhanden ist und außerdem ein drittes, nicht charakterisierbares Sauerstoffatom, das vielleicht oxydartig gebunden ist. Durch Titration mit Benzopersäure läßt sich nur eine Doppelbindung, durch Zerewitinoff-Bestimmung nur ein aktives Wasserstoffatom nachweisen. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Destillationsprodukt verändert. An gut krystallisierten Derivaten erhielten wir ein Monoxim, ein Monoacetat, mit Methylmagnesiumjodid ein Monomethylderivat, mit Benzopersäure ein Monoxyd und durch katalytische Hydrierung ein Dihydroprodukt, das keine mit Benzopersäure reagierende Doppelbindung mehr enthält.

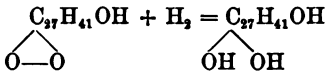
Hydrierung des Ergosterinperoxyds.

Aus dem Ergosterinperoxyd entsteht mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge ein dreiwertiger Alkohol, das

[1]) A. **460**, 225 (1928).

Digitized by Google

Ergostadientriol[1]). Auch mit Aluminiumamalgam läßt sich dasselbe Produkt gewinnen.



Beim Erwärmen des Triols mit Essigsäureanhydrid erfolgt nicht nur Acetylierung, sondern leicht auch Wasserabspaltung; die entstehenden Reaktionsprodukte sind nicht einheitlich und schwer zu reinigen. Bei der Destillation im Hochvakuum spaltet das Triol zwei Mol. Wasser ab und gibt das *Dehydro-ergosterin* $C_{27}H_{40}O$, das auch durch Dehydrierung des Ergosterins mit Mercuriacetat erhalten werden kann.[2])

Wird das Triol mit Palladium und Wasserstoff in alkoholischer Lösung hydriert, liefert es ein *Ergostendiol*, das sehr schön krystallisiert.

$$C_{27}H_{44}O_3 + 2\,H_2 = C_{27}H_{46}O_2 + H_2O.$$

Dieser zweiwertige Alkohol läßt sich unzersetzt destillieren, von Natrium und Alkohol wird er nicht verändert, mit Essigsäureanhydrid liefert er ein gut krystallisiertes Mono-acetylderivat.

Bei der *Perhydrierung* mit Platin und Wasserstoff in essigsaurer Lösung geben das Peroxyd, das Triol und das Diol sämtlich dasselbe Reaktionsprodukt, das von Reindel beschriebene *allo-α-Ergostanol*. Bei der Hydrierung mit Natrium und Alkohol liefern sowohl das Peroxyd wie das Triol das schon beschriebene *Dihydroergosterin*; hierbei läßt sich *Ergosterin* als Zwischenprodukt nachweisen. Dagegen geht das Dehydro-ergosterin bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol nicht in Ergosterin und Dihydro-ergosterin über, sondern liefert ein isomeres Ergosterin, das noch genauer zu untersuchen bleibt.

---

[1]) Windaus und Linsert, A. 465, 156 (1928), es ist nicht völlig ausgeschlossen, daß die Formel $C_{27}H_{44}O_3$ in $C_{27}H_{42}O_2 + H_2O$ aufzulösen ist.

[2]) Windaus und Linsert, a. a. O.

Digitized by Google

Hochvakuumdestillation des Ergosterinperoxyds.

Ergosterinperoxyd wurde in Portionen von je 0,5 g bei 0,0007 mm und einer Badtemperatur von 180—215° destilliert. Aus dem Destillat krystallisierte beim Verreiben mit Methylalkohol ein farbloser Stoff; er wurde so oft aus Methylalkohol umkrystallisiert, bis er konstant bei 159—160° schmolz; Ausbeute etwa 15 Proc. Er ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester uud Aceton, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, sehr schwer löslich in Petroläther. Mit Digitonin liefert er eine in warmem Alkohol leicht lösliche Additionsverbindung. Der Stoff ist unbestrahlt und bestrahlt in Dosen von 1 γ an Ratten antirachitisch völlig unwirksam.

Spez. Drehg.: 19,8 mg in 2 ccm Chloroform;
1 dm-Rohr; $\alpha = +0{,}55°$; $[\alpha]_D^{17} = +55{,}5°$.
22,6 mg in 2 ccm Chloroform;
1 dm-Rohr; $\alpha = +0{,}62°$; $[\alpha]_D^{17} = +54{,}9°$.

3,801 mg Subst.: 10,885 mg CO_2, 3,45 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_3$	Ber.	C 78,20	H 10,22
	Gef.	„ 78,10	„ 10,16.

Titration mit Benzopersäure.

Nach 18 Stunden verbrauchten 37,3 mg Subst. 1,34 mg akt. O, entsprechend 0,932 Doppelbindungen.

Nach 51 Stunden verbrauchten 81,8 mg Subst. 3,19 mg akt. O, entsprechend 1,009 Doppelbindungen.

Die Temperatur während der Versuchsdauer betrug + 6°.

Das bei dieser Bestimmung gebildete Monoxyd läßt sich leicht krystallisiert erhalten. Die Benzoesäure wird der Chloroformlösung durch Ausschütteln mit Sodalösung entzogen. Das Monoxyd bildet, aus Essigester umkrystallisiert, kleine harte Nadeln vom Schmelzp. 218°. Es ist schwer löslich in Äther, Essigester und Petroläther, leicht löslich in Chloroform.

Spez. Drehg.: 18,7 mg in 2 ccm Chloroform;
1 dm-Rohr; $\alpha = +0{,}885°$; $[\alpha]_D^{17} = +94{,}6°$.

3,562, 3,379 mg Subst.: 9,846, 9,353 mg CO_2, 3,080, 2,977 mg H_2O.

$C_{27}H_{42}O_4$	Ber.	C 75,29	H 9,84
	Gef.	„ 75,39, 75,49	„ 9,68, 9,86.

Digitized by Google

Zerewitinoff-Bestimmung.

0,2010 g Subst. gaben 15,7 ccm Methan (24°, 740 mm). — 0,1495 g Subst. gaben 12,4 ccm Methan (24°, 745 mm).

Ber. f. 1 akt. Wasserstoffatom: 0,244 Proc. Gef. 0,314 Proc. 0,323 Proc.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid liefert der neue Stoff in glatter Reaktion ein *Mono-acetylderivat*, das aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzp. 168—169° krystallisiert; es ist leicht löslich in Chloroform und Äther, etwas schwerer löslich in Petroläther und Eisessig, wenig löslich in kaltem Alkohol; bei der Verseifung mit kalter alkoholischer Kalilauge wird das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, mit heißer alkoholischer Kalilauge wird es zersetzt.

Spez. Drehg.: 22,7 mg in 2 ccm Chloroform;

1 dm-Rohr; $\alpha = +0{,}465°$; $[\alpha]_D^{17} = +41°$.

2,944, 3,547 mg Subst.: 8,217, 9,919 mg CO_2, 2,577, 3,168 mg H_2O.

$C_{29}H_{44}O_4$	Ber. C 76,26	H 9,72	
	Gef. „ 76,12, 76,27	„ 9,80, 9,99.	

Das *Oxim* des Brenzprodukts $C_{27}H_{42}O_3$ wurde in der üblichen Weise bereitet; es bildet farblose Nädelchen, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen.

4,710 mg Subst.: 13,020 mg CO_2, 4,34 mg H_2O. — 3,721 mg Subst.: 0,105 ccm N_2, (22°, 754 mm).

$C_{27}H_{43}O_3N$	Ber. C 75,46	H 10,10	N 3,25
	Gef. „ 75,39	„ 10,55	„ 3,21.

Wird das Brenzprodukt $C_{27}H_{42}O_3$ mit Methylmagnesiumjodid behandelt, entsteht in normaler Reaktion der *tertiäre Alkohol* $C_{28}H_{46}O_3$. Er krystallisiert aus Chloroform–Petroläther in schönen Blättchen vom Schmelzp. 190°.

5,029 mg Subst.: 14,420 mg CO_2, 4,84 mg H_2O.

$C_{28}H_{46}O_3$	Ber. C 78,07	H 10,77	
	Gef. „ 78,20	„ 10,77.	

Wird das Brenzprodukt in alkoholischer Lösung mit Palladiummohr und Wasserstoff in der Kälte geschüttelt, nimmt es rasch 1 Mol. Wasserstoff auf.

310 mg (3/4 Millimol) verbrauchten in 35 Minuten 20,6 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), während sich für 1 H_2 16,8 ccm berechnen.

Das Dihydroprodukt krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmelzp. 152—153°.

Digitized by Google

Spez. Drehg.: 13,1 mg in 2 ccm Chloroform;
1 dm-Rohr; $\alpha = +\ 0{,}62°$; $[\alpha]_D^{20} = +\ 94{,}6°$.

4,380 mg Subst.: 12,455 mg CO_2, 4,20 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O_3$	Ber.	C 77,93	H 10,65
	Gef.	„ 77,56	„ 10,73.

Titration mit Benzopersäure.

Nach 51 stündigem Stehen bei + 6° verbrauchten 22,3 mg Subst.: 0,04 mg akt. O, entsprechend 0,047 Doppelbindungen; der Stoff scheint also gesättigt zu sein.

Mit Essigsäureanhydrid liefert das Dihydroprodukt ein Monoacetylderivat, das aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 161° krystallisiert. Dieses Mono-acetat entsteht auch durch katalytische Hydrierung des Acetates des Brenzproduktes mit Wasserstoff und Palladiummohr.

Spez. Drehg.: 25,2 mg in 2 ccm Chloroform;
1 dm-Rohr; $\alpha = +\ 0{,}94°$; $[\alpha]_D^{17} = +\ 74{,}6°$.

4,171 mg Subst.: 11,630 mg CO_2, 3,84 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_4$	Ber.	C 75,93	H 10,10
	Gef.	„ 76,21	„ 10,32.

Hydrierung des Ergosterinperoxyds zum Ergostadien-triol.

Die Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf Ergosterinperoxyd ist schon beschrieben.[1]) Doch ist dort für das entstandene Triol durch ein Versehen eine falsche Drehung angegeben.

23,8 mg in 2 ccm Pyridin;
1 dm; $\alpha = -\ 0{,}16°$; $[\alpha]_D^{20} = -\ 13{,}3°$.

29,1 mg in 2 ccm Pyridin;
1 dm; $\alpha = -\ 0{,}20°$; $[\alpha]_D^{20} = -\ 13{,}7°$.

Das Triol zeigt, unbestrahlt und bestrahlt, keine antirachitische Wirkung; auch besitzt es bis 250 mμ kein Absorptionsvermögen.

Wird Ergostadien-triol mit Natrium und Alkohol energisch hydriert, liefert es Dihydro-ergosterin, das durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und optische Drehung identifiziert wurde.

[1]) Windaus und Linsert, a. a. O.

Digitized by Google

Katalytische Hydrierung des Triols.

1 g Triol wurde in 100 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit Palladiummohr und Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb 3 Stunden wurden 121 ccm (0°, 760 mm) aufgenommen, während sich für 2 Mol. Wasserstoff 117 ccm berechnen. Eine weitere Aufnahme fand nicht statt. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft, das abgeschiedene Reaktionsprodukt wiederholt aus Essigester umkrystallisiert. Es bildet farblose Blätter vom Schmelzp. 234°, ist leicht löslich in Chloroform, schwerer löslich in Essigester, Alkohol und Aceton. Die Liebermann-Burchardsche Reaktion ist positiv, mit Digitonin gibt das Ergostendiol überraschenderweise eine Additionsverbindung. Im Hochvakuum destilliert es unzersetzt. Von Natrium und Äthylalkohol wird es nicht verändert.

Spez. Drehg.: 25,9 mg in 2 ccm Chloroform:
1 dm-Rohr; $\alpha = +0{,}19°$; $[\alpha]_D^{20} = +14{,}7°$.

4,83 mg Subst.: 14,375 mg CO_2, 4,98 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_2$	Ber.	C 81,16	H 11,6
	Gef.	„ 80,52	„ 11,52.

Das *Monoacetat des Diols* wurde durch $^1/_2$ stündiges Kochen des Diols mit Essigsäureanhydrid bereitet; es wurde aus Äther–Methylalkohol umkrystallisiert; es bildet große, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 227°, die schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther und Chloroform sind.

Spez. Drehg.: 31,2 mg in 2 ccm Chloroform;
1 dm-Rohr; $\alpha = +0{,}23°$; $[\alpha]_D^{16} = +14{,}7°$.

5,10 mg Subst.: 14,65 mg CO_2, 5,0 mg H_2O.

$C_{29}H_{48}O_2$	Ber.	C 78,31	H 10,90
	Gef.	„ 78,35	„ 10,97.

Titration mit *Benzopersäure.*

Ergostendiol-monoacetat wurde in der üblichen Weise mit Benzopersäure titriert.

Nach 18 Stunden hatten 49,4 mg Acetat 1,8 mg aktiven Sauerstoff verbraucht, entsprechend 1,01 Doppelbindungen. Die Temperatur während der Versuchsdauer betrug 0°.

Beim Verseifen des Acetats mit alkoholischer Kalilauge wird das Ergostendiol zurückgebildet.

Digitized by Google

Perhydrierung.

0,65 g Ergostendiol-monoacetat wurden mit 1 g Platinmohr, 100 ccm Eisessig und Wasserstoff 8 Stunden bei 70° geschüttelt; es wurden 87 ccm (0°, 760 mm) aufgenommen, während sich für 2 Mol. Wasserstoff 70 ccm berechnen. Das Reaktionsprodukt, aus Äther–Alkohol umkrystallisiert, stimmte in Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und optischer Drehung mit allo-α-Ergostanolacetat überein. Ergostadien-triol, genau ebenso behandelt, nahm 4 Mol. Wasserstoff auf und gab allo-α-Ergostanol selbst. Ergosterinperoxyd nahm 5 Mol. Wasserstoff auf und gab ebenfalls allo-α-Ergostanol. Mit Palladium nahm das Peroxyd in alkoholischer Lösung nur 3 Mol. Wasserstoff auf (176 ccm für 1 g Peroxyd, ber. 162 ccm) und gab Ergostendiol.

Die vorliegenden Arbeiten sind mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt.

Die Firma E. Merck-Darmstadt und die I. G. Farbenindustrieaktiengesellschaft, Werk Elberfeld, haben uns große Mengen Ergosterin zur Verfügung gestellt. Wir sprechen für die uns gewährte Hilfe unsern Dank aus.

Über die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen VI.[1]): p-Chinon-dihydrazone aus p-Oxyazoverbindungen;

von *W. Borsche*, *W. Müller* und *C. A. Bodenstein*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.].

(Eingelaufen am 3. Mai 1929.)

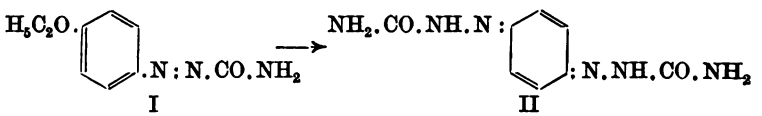
Der Jahrzehnte hindurch geführte Streit über die Konstitution der Oxyazoverbindungen ist schon seit langem zugunsten der Oxyazoformel entschieden und soll durch den Inhalt unserer Mitteilung nicht wieder neu entfacht werden. Wir wollen nur zeigen, *daß auch „echte" Oxyazoverbindungen*

[1]) V.: A. 450, 75 (1926).

Digitized by Google

vom Typus der 4-Oxy-azo-benzole unter bestimmten Bedingungen mit primären Hydrazinen unter Bildung von p-Chinon-dihydrazonen reagieren, und damit den bisher noch fehlenden chemischen Nachweis dafür liefern, daß die 4-Oxyazoverbindungen überhaupt zur Chinontautomerie befähigt sind.

Die Versuche, die uns dazu geführt haben, knüpfen an die *Bildung von p-Chinon-disemicarbazon* (II.) *aus 4-Äthoxyphenyl-azo-formamid* (I.):



I II

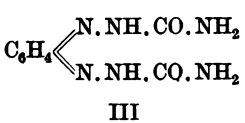
und Semicarbazid-chlorhydrat, die Borsche in der ersten Mitteilung dieser Reihe[1]) beschrieben und als Stütze für die Oxyazoformel der Chinon-monosemicarbazone verwertet hat. Er betrachtete sie als einen Substitutionsvorgang von der Art, wie sie häufig bei Phenoläthern auftreten, deren Alkoxyl durch eine ungesättigte Gruppe in o- oder p-Stellung aktiviert ist. Denn er hielt es für ausgeschlossen, daß die geringe Menge Chlorwasserstoff, die durch das Semicarbazid-chlorhydrat in das Reaktionsgemisch hineingebracht wird, das Äthoxyphenyl-azo-formamid zunächst entalkyliert hätte, so daß auch hier wieder das Chinon-disemicarbazon in Wirklichkeit aus Chinon-monosemicarbazon entstanden wäre.

Nun haben aber Borsche und Ilse Exß[2]) vor einigen Jahren gefunden, daß die aktivierende Wirkung einer Azogruppe .N : N.R auf andere Substituenten am gleichen Benzolkern äußerst gering ist und schwerlich genügt, um den unmittelbaren Austausch von .OAlk gegen .NH.NH.CO.NH_2 in den Alkoxyphenyl-azo-formamiden zu ermöglichen. Dadurch waren wir gezwungen, den bisherigen Standpunkt aufzugeben und doch wieder mit der Entalkylierung der Alkoxyphenyl-azo-formamide als erster Reaktionsstufe zu rechnen. Um sie experimentell nachzuweisen, haben wir *4-Methoxyphenyl-azo-formamid*, *4-Phenoxyphenyl-azo-formamid* und *4-Bromphenyl-azo-formamid* (entspr. I, statt OC_2H_5 : OCH_3, OC_6H_5, Br) unter den gleichen Bedingungen mit Semicarbazid-

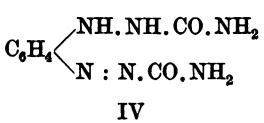
[1]) A. 334, 134 (1904). [2]) B. 56, 2353 (1923).

Digitized by Google

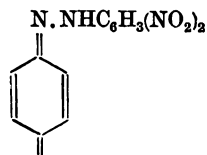
chlorhydrat, 2,4-Dinitrophenylhydrazin-chlorhydrat und 4-Nitrophenylhydrazin reagieren lassen. Dabei leitete uns folgende Überlegung. Nach sonstigen Erfahrungen wird bei derartigen Austauschreaktionen Halogen leichter ersetzt als $.OC_6H_5$ und $.OCH_3$, $.OC_6H_5$ leichter als $.OCH_3$.[1]) Dagegen werden die Aryläther der Phenole durch Halogenwasserstoff sehr viel schwerer gespalten wie die Alkyläther. Wenn es sich also bei der Bildung von Chinon-disemicarbazon aus 4-Alkoxyphenyl-azo-formamid und Semicarbazid-chlorhydrat um einen Substitutionsvorgang handelte, mußte es noch glatter aus 4-Phenoxyphenyl-azo-formamid und am glattesten aus 4-Bromphenyl-azo-formamid entstehen. Bildete sich das Disemicarbazon aber nur über freies 4-Oxyphenyl-azo-formamid = Chinon-monosemicarbazon hinweg, so mußte 4-Methoxyphenyl-azo-formamid am glattesten reagieren und die beste Ausbeute daran liefern. Das ist auch wirklich der Fall. Dazu kommt, daß bei den Versuchen mit 4-Nitrophenylhydrazin, bei denen wir die Salzsäure fortließen, überhaupt keine Substitution des $.OCH_3$ usw. eintrat, während sie sich unter diesen Umständen doch gerade besonders glatt hätte vollziehen sollen. *Es kondensiert sich also nur nicht verätherthes Oxyphenyl-azo-formamid bei Gegenwart von Salzsäure mit primären Hydrazinen zu Chinondihydrazonen.* Da aber ein Austausch von .OH gegen .NH.NHR noch weniger in Frage kommt wie Ersatz von $.OCH_3$, *muß die 4-Oxyazoverbindung bei der Kondensation als 4-Chinonhydrazon reagiert haben.* Man darf daraus wohl schließen, daß den Chinon-disemicarbazonen (und anderen Chinon-dihydrazonen) die symmetrische Formel III zukommt und nicht die unsymmetrische Formel IV, die Thiele und Barlow auch für sie in Erwägung gezogen haben[2]):



III



IV



V

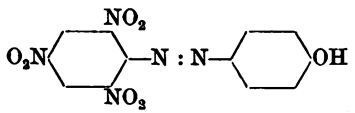
[1]) W. Borsche, B. **56**, 1488 (1923).

[2]) A. **302**, 311 (1898).

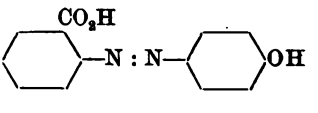
Digitized by Google

Damit stimmt überein, daß es für das Endergebnis gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man zwei verschiedene Hydrazine mit Chinon vereinigt: aus Chinon-monosemicarbazon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-chlorhydrat entsteht dasselbe Chinon-dihydrazon V wie aus Chinon-(2,4-dinitrophenylhydrazon) und Semicarbazid-chlorhydrat.

Es schien uns nach diesen Beobachtungen nicht ganz aussichtslos, doch noch einmal zu untersuchen, *ob sich nicht auch bei echten, d. h. rein aromatischen Oxyazoverbindungen Chinontautomerie nachweisen ließe, indem man sie durch geeignete Hydrazine in Chinon-dihydrazone verwandelte.* Als geeignet für derartige Versuche empfahl sich vor allem *2,4-Dinitrophenyl-hydrazin*, weil es außerordentlich bequem in beliebigen Mengen zugänglich ist und anhaltendes Erwärmen in mineralsaurer Lösung besser verträgt als das empfindliche Semicarbazid. 4-Oxy-azobenzol war aber nicht damit in Reaktion zu bringen. Deshalb haben wir auf einen in der I. Abhandlung der Reihe formulierten Satz zurückgegriffen, nach dem die Natur des den Rest $HO \cdot C_6H_4 . N : N.$ absättigenden Radikals R maßgebend ist für die größere oder geringere Neigung der Oxyazoverbindungen, Chinontautomerie zu zeigen[1]). Wir hatten gefunden, daß sich beim 4-Oxyphenyl-azo-formamid $HO . C_6H_4 . N : N . CONH_2$, in dem R ein Acyl ist, diese Neigung gewissen Hydrazinen gegenüber recht deutlich ausspricht. Also ließen sich aus 4-Oxyderivaten des Azobenzols vielleicht Chinon-dihydrazone gewinnen, wenn man $. C_6H_5$ einem Säureradikal anglich, etwa dadurch, daß man Wasserstoff in ihm durch $. NO_2$ ersetzte. Diese Überlegung hat sich auch wirklich bewährt. Schon ein $. NO_2$ genügte, namentlich in o- oder p-Stellung zu $HO . C_6H_4 . N : N.$, um den gewünschten Erfolg zu erzielen, ebenso ein $. CO_2H$. Denn *es lieferten nicht nur 2,4,6-Trinitrophenyl-azo-phenol-4* (VI) *und verschiedene der*



VI



VII

[1]) A. 334, 166 (1904).

Digitized by Google

früher[1]) *dargestellten 2,4-Dinitrophenyl-azo-* ·ol· beim Kochen ihrer Methanollösungen mit salzsaure phenylhydrazin *Chinon-dihydrazone, sondern isomeren Nitrophenyl-azo-phenole und 2'-C(* *phenol-4* (VII).

Alle diese Chinon-dihydrazone sind gut k gefärbte Stoffe, die sich in den üblichen organi außer Nitrobenzol ähnlich schwer lösen wie Chin daher leicht in reinem Zustande zu isolieren sin

Besonders geneigt zur Kondensati· phenylhydrazin hatten sich bei obigen Dinitrophenyl-azo-phenole erwiesen, u… bemüht, ihren einfachsten Vertreter, das *2,4-D…* *azo-phenol-4 selbst, auch mit anderen primären Hydrazinen u… mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen*, — mit Erfolg beim Semicarbazid, Phenylcarbaminsäure-hydrazid, 2-Nitrophenylhydrazin, ohne Erfolg beim Benzoylhydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin.[2])

In den Fällen, in denen die Kondensation ausblieb, fanden wir in dem Reaktionsgemisch neben den Ausgangsmaterialien und ihren Zersetzungsprodukten regelmäßig kleine Mengen von *Chinon-bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)*. Diese Substanz mußte sich aus 2,4-Dinitrophenyl-azophenol durch die Wirkung der vorhandenen Säure gebildet haben, durch die unter Hydrolyse primär Chinon und Dinitrophenylhydrazin entstehen:

$$(O_2N)_2C_6H_3.NH.N:C_6H_4:O + H_2O = (O_2N)_2C_6H_3.NH.NH_2 + O:C_6H_4:O.$$

Das frei gewordene Hydrazin kondensiert sich dann mit der Azoverbindung zum Dihydrazon. In der Tat erhielten wir dieses auch aus reinem 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol bei längerem Kochen seiner mit etwas Salzsäure versetzten Methanollösung. Man könnte daraus schließen, daß „Dinitrophenyl-azo-phenol" in Wirklichkeit vielleicht doch Chinon-(2,4-dinitro-phenylhydrazon) sei. Dagegen spricht aber, daß

[1]) A. **357**, 171 (1907).

[2]) Das *Oxim des Chinon-2,4-dinitro-phenylhydrazons*, $(NO_2)_2C_6H_3NH.N:C_6H_4:NOH$, kann aber aus Chinonoxim und 2,4-Dinitrophenylhydrazin gewonnen werden [A. **357**, 188 (1907)].

Digitized by Google

es mit Diazomethan unter *Bildung eines Methylderivates* reagiert (2,4-Dinitro-phenylhydrazin dagegen nicht!) und daß dieses Methylderivat mit salzsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Entmethylierung Chinon-bis-(2,4-dinitrophenylhydrazon) liefert, also das Methyl jedenfalls am Sauerstoff trägt (VIII):

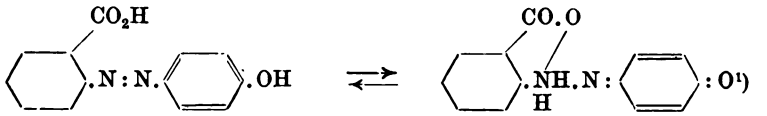
VIII $(NO_2)_2C_6H_3.N : N.C_6H_4.OCH_3$.

Wir haben in diesem Zusammenhang auch die *Benzoylverbindung des 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenols* dargestellt und sie mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in methanolischer Salzsäure gekocht. Wäre sie am Stickstoff benzoyliert, so müßte sie damit ohne weiteres zum halbseitig N-benzoylierten Chinondihydrazon zusammentreten. Tatsächlich entsteht aber wieder unter Abspaltung des Benzoyls Chinon-bis-(2,4-dinitrophenylhydrazon). Sie ist also ebenfalls am Sauerstoff substituiert, d. h. ein Oxyazobenzol-derivat. Auffällig ist dabei, daß die Abspaltung des Benzoyls sich schwieriger vollzieht als die Entmethylierung (näheres darüber s. Versuchsteil). Ähnliches haben wir aber auch früher schon beim 4-Äthoxyphenylazo-formamid und der ihm entsprechenden Benzoylverbindung beobachtet.[1]) Nur ersteres setzte sich unter den damals angewandten Bedingungen mit Semicarbazidchlorhydrat zu Chinon-disemicarbazon um.

Welche besonderen Umstände mögen nun die überraschend leiche Entalkylierung der 4-Methoxyazo-verbindungen durch Chlorwasserstoff verursachen und den Einfluß bedingen, den $.NO_2$ *oder* $.CO_2H$ *vom nicht hydroxylierten Benzolkern aus auf die Umlagerung der Oxyazoverbindungen in Chinonhydrazone ausüben?* Darüber sind wir einstweilen nur auf Vermutungen angewiesen. Man könnte sich etwa vorstellen, daß die Gegenwart acidifizierender Gruppen im nicht hydroxylierten Benzolkern der Oxyazobenzole an sich schon die Beständigkeit der Hydrazonform erhöht. Sie würde dann in den 2- oder 4-nitrierten bzw. -carboxylierten Verbindungen durch intramolekulare Salzbildung noch weiter gesteigert werden, wie es folgende Formeln andeuten sollen:

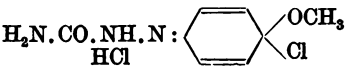
[1]) A. **334**, 188 (1904).

Digitized by Google



im 3-Nitrophenyl-azo-phenol dagegen, wenn auch weniger ausgesprochen, durch Salzbildung mit dem vorhandenen Chlorwasserstoff.

Etwas durchsichtiger ist der Reaktionsmechanismus vielleicht bei der Entalkylierung der Methoxyazo-Verbindungen. Dabei treten nämlich allem Anschein nach als *Zwischenstufen chinoid gebaute HCl-Anlagerungsprodukte* wie IX auf, die nachher in CH_3Cl und Chinonhydrazone zerfallen:



Denn gewisse o-Oxyazoverbindungen, die als solche nicht mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Salzsäure reagieren, geben o-Chinondihydrazone, wenn man die Versuche mit ihren Methyläthern ansetzt. Hier lassen sich also die Chinonhydrazone als erste Produkte der Entalkylierung unmittelbar nachweisen, weil die Oxyazoformen, wenn sie erst einmal entstanden sind, nicht mehr mit dem Hydrazin reagieren. Näheres darüber werden wir an anderer Stelle mitteilen.

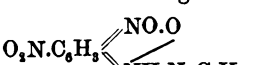
Beschreibung der Versuche.

I. Versuche über die Bildung von p-Chinon-dihydrazonen aus 4-Methoxyphenyl-azo-formamid, 4-Phenoxyphenyl-azo-formamid und 4-Bromphenyl-azo-formamid.

A. *4-Methoxyphenyl-azo-formamid* (entspr. I).

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung, *p-Anisyl-semicarbazid* $CH_3O.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$, scheidet sich in farblosen Kryställchen ab, wenn man 4-Methoxyphenylhydrazin-

[1]) Für die nitrierten Verbindungen entsprechend:



Digitized by Google

chlorhydrat[1]) in Wasser gelöst mit der berechneten Menge Kaliumcyanat zusammenbringt. Es krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Blättchen, die sich aber an der Luft bald gelblich färben, und schmilzt bei 184°.

10 g davon werden in 170 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur langsam unter ständigem Umschütteln mit 5 g Chromtrioxyd in 50 ccm Wasser versetzt. Nachher läßt man $^1/_2$ Stunde stehen und fällt dann durch 500 ccm Eiswasser die Azoverbindung aus. Sie krystallisiert aus Methanol in orangeroten Blättern und schmilzt bei 157° unter Gasentwicklung. Ausbeute etwa 90 Proc. d. Th.

0,1071 g Subst.: 0,2099 g CO_2, 0,0508 g H_2O. — 0,1545 g Subst.: 0,2019 g AgJ.

$C_8H_9O_2N_3$	Ber.	C 53,63	H 5,03	OCH_3 17,32
	Gef.	„ 53,46	„ 5,31	„ 17,26.

Chinon-disemicarbazon (III).

3,58 g der Azoverbindung in 100 ccm Methanol wurden mit 2,3 g Semicarbazid-chlorhydrat in 15 ccm Wasser 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei schied sich das Disemicarbazon allmählich als gelbes Krystallmehl aus. Es wurde $^1/_2$ Tag in der Hülse mit Methanol extrahiert und bei 120° im Vakuum bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Ausbeute 1,4 g, Schmelzp. 251° unter lebhaftem Aufschäumen.

2,400 mg Subst.: 3,755 mg CO_2, 1,115 mg H_2O. — 1,825 mg Subst.: 0,584 ccm N (19°, 758 mm).

$C_8H_{10}O_2N_6$	Ber.	C 43,24	H 4,51	N 37,81
	Gef.	„ 43,02	„ 5,20	„ 37,63.

p-Chinonsemicarbazon-dinitrophenylhydrazon (V).

1 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin[2]) wurde in 100 ccm heißem Methanol + 1 ccm rauchender Salzsäure gelöst und 2 Stunden

[1]) Altschul, B. 25, 1849 (1892).

[2]) Eine Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Methanol wird langsam zu einer Lösung von 40,6 g 2,4-Dinitro-chlorbenzol in 200 ccm heißem Methanol gefügt (geräumiger Kolben!). Das Gemisch wird erst $^1/_4$ Stunde für sich auf dem Wasserbad erwärmt, nachher noch $^1/_4$ Stunde mit 11 g käuflichem Hydrazinhydrat (90 Proc.) in 50 ccm Methanol. Dann läßt man erkalten, saugt ab, wäscht den Filterrückstand erst mit kaltem

Digitized by Google

mit 0,9 g der Azoverbindung gekocht. Schon nach kurzer Zeit begann sich das Dihydrazon als dunkelbraunes Krystallmehl abzuscheiden. Es wurde heiß abgesaugt und durch wiederholtes Auskochen mit Methanol gereinigt. Ausbeute 0,85 g, Schmelzp. 242° unter Zersetzung, wie bei einem Vergleichspräparat aus 4-Oxyphenyl-azo-formamid (Ausbeute 75 Proc. d. Th.) und dem Dihydrazon aus 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol und Semicarbazid (s. II, 3).

0,1015 g Subst.: 0,1698 g CO_2, 0,0324 g H_2O. — 0,0732 g Subst.: 18,05 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_7$	Ber.	C 45,22	H 3,19	N 28,40
	Gef.	„ 45,64	„ 3,57	„ 28,07.

p-Chinon-semicarbazon-(4-cyan-2-nitro-phenyl)-hydrazon.

Der Stoff wurde aus 0,9 g 4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin und 0,9 g der Azoverbindung in derselben Weise wie das Dinitro-phenylhydrazon gewonnen und gereinigt. Schwarzbraunes Krystallpulver, das sich ebenso wie der aus 4-Oxyphenyl-azo-formamid gewonnene Stoff bei etwa 240° zersetzt; Ausbeute etwa 70 Proc. der theoretischen.

0,1113 g Subst.: 0,2098 g CO_2, 0,0378 g H_2O. — 0,1120 g Subst.: 29,65 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N_7$	Ber.	C 51,69	H 3,38	N 30,15
	Gef,	„ 51,42	„ 3,80	„ 30,38.

4-Methoxyphenyl-azo-formamid und 4-Nitro-phenylhydrazin.

3,58 g der Azoverbindung in 35 ccm Methanol wurden 2 Stunden mit 3,1 g 4-Nitrophenylhydrazin gekocht. Aus der Lösung schieden sich erst beim Erkalten hellrote Krystalle ab, die durch wiederholtes Umlösen aus Methanol ihre Färbung fast völlig verloren und sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Zusammensetzung als *4-Methoxyphenyl-hydrazo-formamid* erwiesen:

Methanol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion und trocknet ihn auf dem Wasserbad. Ausbeute fast theoretisch.

2,4-Dinitro-phenylhydrazin ist wegen seiner Zugänglichkeit, wegen seiner Haltbarkeit und wegen der Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der meisten Dinitro-phenylhydrazone ein vorzügliches Reagens zum Nachweis von Aldehyd- und Ketoncarbonyl und dafür nach meinen Erfahrungen häufig noch besser geeignet wie Semicarbazid. Ich verwende es gewöhnlich in Form seiner 1-proc. Lösung in methanolischer 0,1 n-Salzsäure (99 ccm Methanol + 1 ccm rauchender Salzsäure), die ohne weiteres mit der zu prüfenden Substanz erwärmt wird.

Borsche.

Digitized by Google

0,0810 g Subst.: 0,1591 g CO_2, 0,0462 g H_2O. — 0,0925 g Subst.: 18,95 ccm N (21°, 757 mm).

$C_8H_{11}O_2N_3$	Ber.	C 52,98	H 6,11	N 23,25
	Gef.	„ 53,38	„ 6,38	„ 23,69.

Beim Eindunsten der Mutterlauge davon hinterblieb ein zähes, rotes Harz, das stark nach Nitrobenzol roch. Es ließ sich durch Destillation mit Wasserdampf in der Tat leicht in Nitrobenzol und einen nichtflüchtigem Rückstand von stark verunreinigtem 4-Methoxyphenylhydrazo-formamid zerlegen.

4-Nitrophenylhydrazin hatte also unter den angewandten Bedingungen auf den Phenoläther nicht substituierend, sondern lediglich als Reduktionsmittel gewirkt.

B. *4-Phenoxyphenyl-azo-formamid.*

Man löst 2,43 g *Carbaminsäure-4-phenoxy-phenylhydrazid* $C_6H_5O.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$ (aus 4-Phenoxy-phenylhydrazin-chlorhydrat und Kaliumcyanat; aus heißem Wasser oder verdünntem Methanol weiße Nadeln vom Schmelzp. 159°) in 36 ccm Eisessig und tropft in die Lösung bei Zimmertemperatur unter ständigem Schütteln 0,63 g Kaliumpermanganat in 18 ccm Wasser. Dabei färbt sie sich zunächst orange, dann beginnt sehr bald die Azoverbindung in feinen orangeroten Nadeln auszufallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schmelzen sie bei 165°. Die Ausbeute daran beträgt über 80 Proc. der theoretischen.

0,1118 g Subst.: 0,2658 g CO_2, 0,0488 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_2N_3$	Ber.	C 64,68	H 4,60
	Gef.	„ 64,86	„ 4,88.

C. *4-Bromphenyl-azo-formamid.*

Dieser Azokörper[1]) trat auch bei zweistündigem Kochen mit Dinitrophenylhydrazin nicht in Reaktion. 4-Nitrophenylhydrazin wirkte wie oben reduzierend; es wurde p-Bromphenyl-semicarbazid (Schmelzp. 226°) isoliert.

II. p-Chinon-dihydrazone aus p-Oxyazoverbindungen.

Die meisten der nachstehend beschriebenen p-Chinondihydrazone sind Abkömmlinge des 2,4-Dinitro-phenylhydrazins und, soweit es nicht anders angegeben ist, durch zwei-

[1]) Dargestellt nach Darapski, J. pr. [2] 76, 456 (1907).

Digitized by Google

stündiges Kochen der Oxyazoverbindungen mit der äquimolekularen Menge 1-proc. Lösung von Dinitro-phenylhydrazin in methanolischer 0,1 n-Salzsäure dargestellt.

1. (*p-Chinon-2,4,6-trinitro-phenylhydrazon*)-*2,4-dinitro-phenylhydrazon.*

Angewandt 0,55 g 2,4,6-Trinitrophenyl-azo-phenol[1]); Ausbeute 0,08 g. Dunkel braunrotes Pulver, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol, aus dem es aber nur schlecht wieder herauskommt. Zur Analyse wurde das Rohprodukt mehrmals mit Methanol ausgekocht. Es schmolz danach bei 204—206°.

2,570 mg Subst.: 0,550 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{18}H_{11}O_{10}N_9$ Ber. N 24,56 Gef. N 24,72.

2. *p-Chinon-bis-*(*2,4-dinitro-phenylhydrazon*).

a) *Aus 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol*[2]) (*1,44 g*) *und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin*: Ausbeute an Dihydrazon 1,1 g. Aus den Mutterlaugen krystallisiert beim Einengen etwas unverändertes Dinitrophenyl-azo-phenol aus. Das Filtrat davon hinterläßt beim Verdunsten ein dunkelrotes Harz.

Unlöslich in verdünnter Natronlauge und in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, Xylol. Aus siedendem Nitrobenzol krystallisiert das Dihydrazon in mikroskopischen, dunkelroten Prismen vom Schmelzp. 267—268° unter Zersetzung.

2,880 mg Subst.: 4,900 mg CO_2, 0,720 mg H_2O. — 2,595 mg Subst.: 0,539 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{18}H_{12}O_8N_8$	Ber.	B 46,11	H 2,58	N 23,98
	Gef.	„ 46,42	„ 2,80	„ 24,02.

b) *Aus Chinon* (*0,54 g*) *und 2 Molen 2,4-Dinitro-phenylhydrazin* (*2 g*): Ausbeute nach zweistündigem Kochen 0,5 g, aus dem Filtrat davon, das vermutlich noch 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol enthielt, auf Zusatz von 0,4 g festem Di-

[1]) Borsche, B. 54, 1287 (1921).

[2]) Es kann entweder durch Kondensation äquimolekularer Mengen von Chinon und Dinitro-phenylhydrazin gewonnen werden [Borsche, A. 357, 180 (1907)] oder durch Kuppelung von 2,4-Dinitro-diazobenzol mit Phenol. Auf letzterem Wege hat Herr Direktor Dr. Büsdorf, I. G. Farbenindustrie A.-G., Offenbach a. M., uns für unsere Versuche eine größere Menge davon darstellen lassen. Wir möchten ihm hier nochmals wärmstens dafür danken.

Digitized by Google

nitro-phenylhydrazin und nochmaliges zweistündiges Kochen noch 0,2 g. Das Rohprodukt wurde nur durch Extraktion mit heißem Methanol für die Analyse gereinigt. Es zersetzte sich um 250°.

0,0827 g Subst.: 0,1409 g CO_2, 0,0259 g H_2O. — 0,0647 g Subst.: 13,7 ccm N (26°, 754 mm).

$C_{18}H_{12}O_8N_8$	Ber.	C 46,11	H 2,58	N 23,98
	Gef.	„ 46,38	„ 2,53	„ 23,98.

c) *Aus 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol beim Kochen mit verdünnter Salzsäure*: 0,5 g Dinitrophenyl-azo-phenol in 10 ccm Methanol wurden 2 Stunden mit 10 ccm 2n-Salzsäure gekocht. Beim Erkalten fielen braune Nadeln und schwarze Körnchen aus. Beide ließen sich leicht durch heißes Methanol trennen. Die Körnchen blieben ungelöst und erwiesen sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Dihydrazon. Aus dem Filtrat davon krystallisierte unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 186°.

d) *Aus 2,4-Dinitrophenyl-azo-anisol*: Übergießt man 0,72 g Dinitrophenyl-azo-phenol mit 50 ccm ätherischer Diazomethanlösung, so lösen sie sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Bald darauf ist die Hauptmenge des Äthers in rotbraunen Nadeln auskrystallisiert. Sie werden auch in der Wärme nur schwer von Methanol, leicht von Essigester aufgenommen und schmelzen nach dem Umkrystallisieren daraus bei 177—178°.

2,500 mg Subst.: 4,735 mg CO_2, 0,800 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_5N_4$	Ber.	C 51,41	H 3,32
	Gef.	„ 51,67	„ 3,58.

0,3 g davon wurden mit 30 ccm Methanol und 30 ccm Dinitro-phenylhydrazin-Lösung einen halben Tag gekocht, dann heiß filtriert. Auf dem Filter blieben 0,05 g eines schwarzen Krystallpulvers zurück, das sich nach dem Auswaschen mit heißem Methanol durch seinen Schmelzpunkt von 265—267°, Mischschmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Chinon-bis-(dinitro-phenylhydrazon) erwies.

e) *Aus O-Benzoyl-2,4-dinitrophenyl-azo-phenol*:

Der Ester (gewonnen aus 1,44 g Oxyazoverbindung in 10 ccm Pyridin durch 0,8 g Benzoylchlorid) löst sich erst in der 500-fachen Menge siedenden Methanols, aber schon in der 20-fachen Menge Aceton.

Digitized by Google

Aus einer Mischung beider krystallisiert er in rotbraunen Nadeln, die sich bei 164° verflüssigen.

2,765 mg Subst.: 5,915 mg CO_2, 0,790 mg H_2O.

$C_{19}H_{12}O_6N_4$	Ber.	C 58,16	H 3,09
	Gef.	„ 58,36	„ 3,19.

0,37 g = 0,01 Mol. davon waren nach fünfstündigem Kochen mit 20 ccm Dinitro-phenylhydrazinlösung + 80 ccm Methanol noch unverändert, blieben es auch, als mit 5 ccm konz. Salzsäure weiter gekocht wurde. Erst als wir nochmals rauchende Salzsäure (10 ccm) hinzufügten, vertiefte sich die Farbe der Mischung sichtlich und nach einigen Stunden hatte sich reichlich Chinon-bis-dinitrophenylhydrazon vom richtigen Schmelzp. 267—268° abgeschieden.

3. *2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol und Semicarbazidchlorhydrat* (V).

1,44 g der Azoverbindung in 15 ccm Methanol wurden mit 0,56 g Semicarbazid-chlorhydrat in 10 ccm Wasser 3 Stunden gekocht. Danach hatten sich 0,33 g (nach dem Auskochen mit Methanol) Dihydrazon abgeschieden. Aus dem Filtrat davon ließen sich durch Zugabe von 0,56 g Semicarbazidchlorhydrat und weiteres Kochen noch 0,25 g gewinnen. Schwarzbraunes Krystallpulver, das sich bei 242—244° zersetzt wie die auf anderen Wegen (s. oben) erhaltenen Präparate des gleichen Stoffes.

0,0681 g Subst.: 15,4 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_7$	Ber.	N 28,40	N 28,55.

4. *Chinon-phenyl-1-semicarbazon-2,4-dinitrophenylhydrazon.*

Aus 1,44 g 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol und 1 g des Hydrazidchlorhydrates unter denselben Bedingungen wie vorher. Das Rohprodukt (Ausbeute daran nach 2 Stunden Kochen etwa 0,23 g) bildet ein dunkelrotes Pulver. Es ist durch *Chinon-bis-dinitrophenylhydrazon* verunreinigt, von dem es durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol leicht befreit werden kann, und zersetzt sich danach bei 248—250°.

Derselbe Stoff entsteht sogleich in reiner Form bei der Kondensation von *4-Oxyphenyl-azo-formanilid* (1,2 g) mit Dinitrophenylhydrazin (1 g) in 50 ccm 0,1 n-Methanol-salzsäure; Ausbeute nach 2 Stunden Kochen etwa 70 Proc. d. Th.

Digitized by Google

0,0784 g Subst.: 0,1533 g CO_2, 0,0282 g H_2O. — 0,0623 g Subst.: 12,95 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{19}H_{15}O_5N_7$	Ber.	C 54,13	H 3,59	N 23,28
	Gef.	„ 54,04	„ 4,02	„ 23,62.

5. *Chinon-(2-nitrophenylhydrazon)-(2,4-dinitro-phenylhydrazon).*

Der Stoff wurde aus 0,72 g Dinitrophenyl-azo-phenol in 30 ccm Methanol durch vierstündiges Kochen mit 0,4 g 2-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Methanol + 0,5 ccm rauchender Salzsäure dargestellt. Er fiel dabei als schwarzes Pulver aus, krystallisierte aus siedendem Nitrobenzol in schwarzbraunen Nädelchen und schmolz bei 236—238° unter Zersetzung, übereinstimmend mit dem unter 7 beschriebenen Präparat.

2,930 mg Subst.: 0,591 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N_7$ Ber. N 23,17 Gef. N 23,35.

6. *Toluchinon-bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazon).*

Angewandt 1,5 g 2,4 Dinitrophenyl-azo-kresol-2[1]); Ausbeute an rohem Dihydrazon 1 g. Aus Nitrobenzol grauschwarze Nädelchen vom Schmelzp. 269°.

2,580 mg Subst.: 0,529 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{14}H_{14}O_8N_8$ Ber. N 23,24 Gef. N 23,37.

7. *Chinon-(2-nitrophenylhydrazon)-(2,4-dinitrophenylhydrazon).*

Ausbeute aus 1,21 g 2-Nitrophenyl-azo-phenol-4 0,22 g; aus Nitrobenzol dunkelbraune Nädelchen vom Schmelzp. 238—239° unter Zersetzung.

2,830 mg Subst.: 5,330 mg CO_2, 0,800 mg H_2O. — 3,005 mg Subst.: 0,617 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N_7$	Ber.	C 51,05	H 3,10	N 23,17
	Gef.	„ 51,38	„ 3,16	„ 23,24.

Der Stoff ist identisch mit dem Dihydrazon aus 2,4-Dinitrophenyl-azo-phenol und 2-Nitro-phenylhydrazin (s. 5).

8. *Toluchinon-2-(2-nitrophenylhydrazon)-5-(2,4-dinitrophenylhydrazon).*

Ausbeute aus 1,28 g 2-Nitrophenyl-azo-kresol-2[2]) nach dreistündigem Kochen 0,24 g; aus Nitrobenzol dunkelbraune Nädelchen vom Schmelzpunkt 246—247° unter Zersetzung.

2,45 mg Subst.: 0,492 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{19}H_{15}O_6N_7$ Ber. N 22,43 Gef. N 22,73.

---

[1]) Altes Präparat; Darstellung s. Borsche, A. 357, 171 (1907).

[2]) Altes Präparat; Darstellung s. a. a. O.

Digitized by Google

9. *Thymochinon-6-(2-nitrophenylhydrazon)-3-(2,4-dinitrophenylhydrazon).*

Ausbeute aus 1,5 g 2-Nitrophenyl-azo-thymol[1]) 0,18 g; aus Nitrobenzol schwarze Prismen vom Schmelzp. 258—260°.

2,050 g Subst.: 0,372 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{22}H_{21}O_6N_7$ Ber. N 20,46 Gef. N 20,42.

10. *Chinon-(3-nitrophenylhydrazon)-(2,4-dinitrophenylhydrazon).*

Ausbeute aus 1,21 g *3-Nitrobenzol-azo-phenol* (gewonnen durch Kuppeln von Phenol mit 3-Nitrodiazobenzol; aus Methanol hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 146—147°, wie im Schrifttum angegeben) nach achtstündigem Kochen 0,03 g. Das Rohprodukt bildet ein braunes Pulver, das aus Eisessig in braunen, bei 223—225° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

1,790 mg Subst.: 3,370 mg CO_2, 0,510 mg H_2O.

$C_{18}H_{13}O_6N_7$ Ber. C 51,05 H 3,10
Gef. „ 51,36 „ 3,19.

11. *Chinon-(4-nitrophenylhydrazon)-(2,4-dinitrophenylhydrazon).*

Ausbeute aus 1,21 g 4-Nitrobenzol-azo-phenol (aus Eisessig gelbbraune Blättchen vom Schmelzp. 215°) nach dreistündigem Kochen 0,35 g; aus Nitrobenzol schwarze Nädelchen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen (Mischschmelzpunkt mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Ausgangsmaterial um 175°).

2,675 mg Subst.: 5,035 mg CO_2, 0,805 mg H_2O.

$C_{18}H_{13}O_6N_7$ Ber. C 51,05 H 3,10
Gef. „ 51,35 „ 3,34.

12. *Chinon-(2-carboxy-phenylhydrazon)-(2,4-dinitrophenylhydrazon).*

4-Oxyazobenzol-2'-carbonsäure. 13,7 g Anthranilsäure in 50 ccm Wasser + 30 ccm rauchender Salzsäure werden mit 100 ccm n-Nitritlösung diazotiert und danach in eine Lösung von 9,4 g Phenol in 160 ccm 10-proc. Natronlauge eingerührt. Nach einigen Stunden gießt man das Ganze in 240 ccm 10-proc. Essigsäure. Dadurch wird die Oxyazobenzolcarbonsäure in braunen Flocken gefällt. Aus Methanol oder Essigester krystallisiert sie in braunen, bei 206—207° schmelzenden Prismen. Ausbeute etwa 19 g.

2,630 mg Subst.: 6,195 mg CO_2, 0,970 mg H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3N_2$ Ber. C 64,44 H 4,16
Gef. „ 64,26 „ 4,13.

Mit Dimethylsulfat (6,5 g auf 12,1 g Säure in 100 ccm 2n-Natronlauge) liefert sie *4-Methoxyazobenzol-2'-carbonsäure*, aus Methanol + Wasser gelbe Nadeln vom Schmelzp. 170—172°.

[1]) Altes Präparat; Darstellung s. a. a. O.

Digitized by Google

2,530 mg Subst.: 6,055 mg CO_2, 1,120 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$	Ber.	C 65,60	H 4,72
	Gef.	„ 65,29	„ 4,95.

die sich mit Diazomethan leicht weiter zu *4-Methoxy-azobenzol-2'-carbonsäure-methylester* methylieren läßt. Der Ester hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers als rotes Öl, das nur sehr langsam erstarrt und große Neigung besitzt, sich aus seinen Lösungen ölig wieder auszuscheiden. Wir fanden es am besten, ihn mit der 50-fachen Menge Petroläther (Siedepunkt um 40°) zu erhitzen und dann vorsichtig Benzol hinzuzufügen, bis er klar gelöst war, und erhielten ihn so in roten Prismen vom Schmelzp. 105—106°.

1,325 mg Subst.: 3,230 mg CO_2, 0,660 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$	Ber.	C 66,65	H 5,22
	Gef.	„ 66,50	„ 5,57.

Chinon-(2-carboxy-phenylhydrazon)-(2,4-dinitro-phenylhydrazon).

a) *Aus der Oxyazocarbonsäure*: Ausbeute aus 1,21 g nach dreistündigem Kochen 0,5 g eines dunkelvioletten Pulvers, das aus siedendem Nitrobenzol in tiefvioletten Nädelchen vom Schmelzp. 226—228° krystallisierte.

2,570 mg Subst.: 5,115 mg CO_2, 0,740 mg H_2O. — 2,995 mg Subst.: 0,521 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{19}H_{14}O_6N_6$	Ber.	C 54,02	H 3,34	N 19,91
	Gef.	„ 54,30	„ 3,23	„ 20,09.

b) *Aus der Methoxyazocarbonsäure*: Ausbeute aus 1,28 g 0,55 g. Aus Nitrobenzol tiefviolette Nädelchen, die für sich und mit dem Präparat a) gemischt bei 226—228° schmolzen.

2,540 mg Subst.: 5,055 mg CO_2, 0,820 mg H_2O.

$C_{19}H_{14}O_6N_6$	Ber.	C 54,02	H 3,34
	Gef.	„ 54,29	„ 3,61.

Digitized by Google

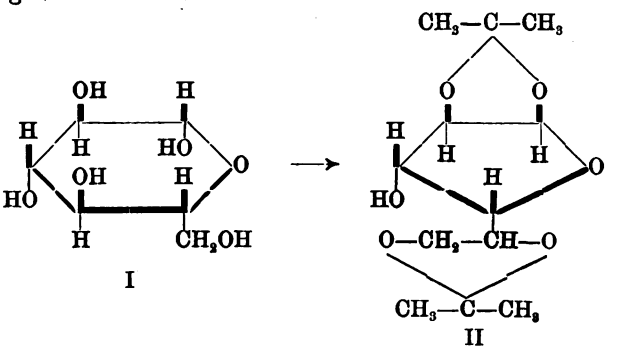
[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Stockholm.]

(Eingelaufen am 27. Mai 1929.)

Neue Derivate der Monoaceton-glucose. Über Umlagerungsreaktionen in der Kohlenhydratgruppe. I;

von *Karl Josephson.*

Nachdem nunmehr die Formulierung der normalen Formen der Glucose als α- bzw- β-Gluco-pyranose als festgestellt angesehen werden kann[1]), so muß angenommen werden, daß bei der Acetonisierung der Glucose unter Anwendung von Aceton-Salzsäure oder Aceton-Schwefelsäure als Kondensationsmittel eine Umlagerung der pyroiden β-Glucose (I) zu der furoiden γ-Glucose mit der Acetonisierung verbunden ist:



I II

Die Formulierung der Diaceton-glucose als 1, 2, 5, 6-Diisopropyliden-glucose ⟨1, 4⟩ (II) muß nämlich besonders nach den Ergebnissen von Macdonald[2]), Karrer und Hurwitz[3]),

[1]) Siehe hierzu besonders die zusammenfassende Darstellung von W. N. Haworth, Helv. **11**, 534 (1928). Siehe auch Micheel u. Hess, A. **450**, 21 (1926); Helferich, Z. Ang. Ch. **41**, 871 (1928).

[2]) Soc. **113**, 1896 (1913). [3]) Helv. **4**, 728 (1921).

Digitized by Google

Levene und Meyer[1]), Levene und Simms[2]), Freudenberg und Doser[3]) sowie von Ohle[4]) als festgestellt angesehen werden, unter der, wie es scheint, wohlbegründeten Voraussetzung, daß die beiden Isopropylidenreste an je zwei nebeneinander sitzenden Oxygruppen im Zuckermolekül verätherт sind. Ohle[5]) hat nun weiter gezeigt, daß Monoacetonglucose bei der kondensierenden Einwirkung von trockenem Aceton und entwässertem Kupfersulfat in die Diacetonglucose zurückverwandelt wird. Da bei der letzteren Behandlungsmethode eine Ringverschiebung innerhalb des Zuckerrestes mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, so kann also auch die Monoaceton-glucose als ein Derivat der furoiden γ-Glucose, nämlich als 1,2-Isopropyliden-glucose $\langle 1,4\rangle$ formuliert werden.

In den beiden Acetonverbindungen der Glucose besitzen wir also leicht zugängliche Derivate der in verschiedener Hinsicht sehr interessanten γ-Glucose, und diese Acetonverbindungen scheinen also ein vortreffliches Ausgangsmaterial zur Synthese von verschiedenen Derivaten der γ-Glucose sein zu können.

Insbesonders besteht vielleicht die Möglichkeit aus partiell acylierten Derivaten der Monoaceton-glucose durch ihre Kupplung mit Aceto-halogenzuckern Disaccharide, enthaltend die γ-Form der Glucose im reduzierenden Teil, zu synthetisieren, z. B. unter Anwendung der Acetobromglucose die 6- bzw. 5-Glucosido-$\langle 1,5\rangle$-glucose$\langle 1,4\rangle$, von welchen Zuckern besonders der letztere von Interesse im Zusammenhang mit der Frage nach der Konstitution der Stärke und des Glykogens sowie der mit Umlagerungsreaktionen wahrscheinlich verbundenen Spaltung dieser Polysaccharide zur Amylobiose bzw. Maltose ist.[6]) Zwecks Vorarbeiten zu solchen Disaccharidsynthesen habe ich mich dem Studium der Acylverbindungen der Monoaceton-glucose zugewandt, obwohl

---

[1]) J. biol. Chem. **54**, 805 (1922); **60**, 173 (1924); **70**, 343 (1926).
[2]) J. biol. Chem. **65**, 31 (1925). [3]) B. **56**, 1243 (1923).
[4]) B. **57**, 403 (1924). [5]) B. **57**, 403 (1924).
[6]) K. Josephson, H. **174**, 179 (1928); K. Josephson in H. v. Euler, Chemie der Enzyme, II, 3. Aufl. (1928) S. 344. u. ff.

Digitized by Google

eine Reihe verschiedener Forscher sich mit solchen Verbindungen seit langem beschäftigt.

Auch in einer anderen Hinsicht schien mir ein eingehendes Studium solcher Acylverbindungen der Monoacetonglucose von Interesse zu sein, nämlich zu eingehenden kinetischen Untersuchungen über Acylwanderungen bei partiell acylierten Polyoxyverbindungen, ein Gebiet, daß auch in nahem Zusammenhang mit den von mir neuerdings beobachteten Verhältnissen bei partieller Verseifung gemischt acylierter Zuckerderivate zu stehen scheint.[1])

Im experimentellen Teil dieser Mitteilung werden also Versuche beschrieben, welche die Synthese der 3-Acetyl-monoaceton-glucose, die Umlagerung dieser Verbindung zur 6-Acetyl-monoaceton-glucose, sowie die Synthese einiger weiterer Derivate der Monoaceton-glucose betreffen.

E. Fischer und H. Noth[2]) hatten durch Hydrolyse von Monoacetyl-diaceton-glucose mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung und folgende Neutralisation mit n-Natronlauge gegen Lackmus, Eindunsten der Lösung unter vermindertem Druck und Extrahieren mit warmem Essigester aus dieser Essigesterlösung eine Monoacetyl-monoaceton-glucose isoliert, welche bei 144—146° (korr.) schmilzt und eine spezifische Drehung in alkoholischer Lösung von etwa -6^0 zeigt. Diese Verbindung hat E. Dickhäuser[3]) in ganz entsprechender Weise wieder hergestellt und gezeigt, daß sie durch Aceton und wasserfreies Kupfersulfat nicht in das Ausgangsmaterial zurückgewandelt werden kann. Hieraus „war zu schließen, daß das Acetyl nicht mehr, wie bei der ursprünglichen Diacetonverbindung, in 3 saß, sondern durch geringe Alkalinität, hervorgerufen durch die Neutralisation mit Natronlauge, nach der primären Carbinolgruppe in Stellung 6 umgelagert war, ganz in Analogie der von Fischer und Noth bei gleicher Aufarbeitung erhaltenen 6-Benzoyl-monoacetonglucose". Auch bei einem Versuch die 3-Acetyl-monoaceton-

[1]) K. Josephson, B. 62, 317 (1929).
[2]) B. 51, 321 (1918). [3]) Dissertation Berlin 1926.

Digitized by Google

glucose in ähnlicher Weise, jedoch unter Vermeidung des Alkalischwerdens der Flüssigkeit, indem zur Neutralisation der Säure mit Bariumcarbonat geschüttelt wurde, zu erhalten gelang es aber Dickhäuser nicht den gesuchten Körper zu isolieren, indem bei diesem Versuch eine Abspaltung des Acetyls eintrat, und deshalb nur die Monoaceton-glucose gewonnen werden konnte.

Wie ich gefunden habe, gelingt es aber die gesuchte 3-Acetyl-monoaceton-glucose in sehr einfacher Weise zu isolieren, wenn die partielle Hydrolyse der 3-Acetyl-diaceton-glucose mit starker Essigsäure durchgeführt wird und die stets essigsaure Lösung dann unter vermindertem Druck eingedampft wird, ein Vorgang, der also in vollkommener Analogie mit der neuen von Freudenberg[1]) angegebenen Darstellungsmethode der Monoaceton-glucose aus Diaceton-glucose steht. Bei der Behandlung der 3-Acetyl-diaceton-glucose mit etwa 75-proc. Essigsäure bei Zimmertemperatur wird nicht nur die Acetongruppe in 1,2-Stellung geschont, sondern die milde Verseifungsmethode schützt auch die Acetylgruppe in 3-Stellung vor der Verseifung oder Wanderung, sei es nur wegen der verhältnismäßig niedrigen Wasserstoffionen-aktivität in der Essigsäurelösung oder auch wegen der besonderen verseifungshemmenden Eigenschaften der starken Essigsäure gegenüber der Acetylgruppe.

Man erhält so, nach weiterer einfacher Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, die 3-Acetyl-monoaceton-glucose in guter Ausbeute vom Schmelzp. 125—126° (korr.) und der spezifischen Drehung etwa — 20° in wäßriger Lösung. Die Richtigkeit der Formulierung der Verbindung als 3-Acetyl-monoaceton-glucose ergab sich durch das Ergebnis der Reacetonisierung der Verbindung mit wasserfreiem Aceton und Kupfersulfat, wodurch mit guter Ausbeute die 3-Acetyl-diaceton-glucose zurückgewonnen wurde.

Das Ergebnis der Untersuchung der Stabilität der 3-Acetyl-monoaceton-glucose in wäßriger Lösung ist nun imstande das Fehlschlagen aller bisherigen Versuche, die

[1]) B. 61, 1785 (1928).

Digitized by Google

genannte Verbindung durch saure Verseifung und folgende Neutralisation der Säure mit Lauge darzustellen, völlig zu erklären. Die Stabilität der Verbindung in wäßriger Lösung ist zwar in sehr hohem Maße von der Hydroxylionen-aktivität beeinflußt, aber die Umlagerung zur isomeren 6-Acetyl-monoaceton-glucose erfordert sogar nicht alkalische Reaktion. Die Umlagerung beginnt schon in schwach saurer Reaktion deutlich bemerkbar zu werden; bei neutraler Reaktion ist die Umsatzgeschwindigkeit schon verhältnismäßig groß geworden, und bei so schwach alkalischer Reaktion wie entsprechend $p_H = 9$ ist die Umlagerungsgeschwindigkeit so groß, daß sie nicht meßbar verfolgt werden kann. Im p_H-Gebiet etwa 5—8 sind die Umlagerungsgeschwindigkeiten von einer solchen Größenordnung, daß sie bequem polarimetrisch verfolgt werden können, was durch die stark verschiedenen Drehungen der 3- bzw. 6-Acetyl-monoaceton-glucose ermöglicht wird.

Die vorläufigen kinetischen Messungen zeigen, daß *die Umlagerungsgeschwindigkeit von ähnlicher Größenordnung wie die Mutarotation eines reduzierenden Zuckers (wie die der Glucose) ist*:

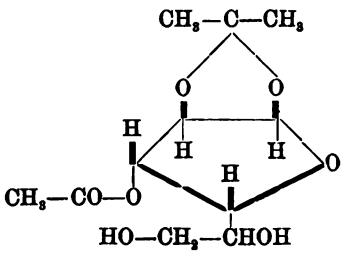
$p_H =$	5,81	6,75	7,10
h =	$0{,}155 \cdot 10^{-5}$	$0{,}178 \cdot 10^{-6}$	$0{,}794 \cdot 10^{-7}$
oh =	$0{,}55 \cdot 10^{-8}$	$0{,}48 \cdot 10^{-7}$	$0{,}11 \cdot 10^{-6}$
k =	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$19{,}5 \cdot 10^{-3}$
k/oh =	$2{,}0 \cdot 10^{5}$	$2{,}0 \cdot 10^{5}$	$1{,}8 \cdot 10^{5}$.

Obwohl die in obenstehender Tabelle zusammengefaßten Versuchsreihen hinsichtlich der Konzentration des Substrats nicht ganz übereinstimmend waren, so können wir, da die durch die monomolekulare Reaktionskonstante gemessene Umlagerungsgeschwindigkeit ebenso wie z. B. die Mutarotation der Glucose von der jeweiligen Konzentration des Substrats wahrscheinlich unabhängig ist, jetzt den vorläufigen Schluß ziehen, daß die Geschwindigkeit der Acylwanderung in dem untersuchten p_H-Gebiet wenigstens approximativ der Konzentration der Hydroxylionen proportional ist.

Die schon in neutralem Medium rasch eintretende Umlagerung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose in 6-Acetyl-mono-

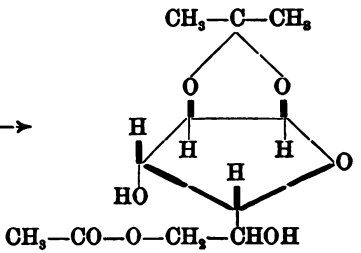
Digitized by Google

aceton-glucose muß vielleicht in Zusammenhang mit der gegenseitigen Annäherung der betreffenden Hydroxyle in der Raumformel der γ-Glucose und in ihren beiden Derivaten gesetzt werden:



3-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose⟨1,4⟩.

III



6-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose⟨1,4⟩.

IV

Hinsichtlich des Mechanismus dieser Acylwanderung möchte ich zur Zeit nur auf die Erörterungen von E. Fischer[1]), L. Smith[2]) sowie von A. Skrabal und M. Zlatessa[3]) hinweisen[4]). Ohne auf diese Erörterungen näher einzugehen, möchte ich hier betonen, daß es mir notwendig erscheint die noch beträchtliche Lücke in unserer Kenntnis über die verschiedene Haftfestigkeit von Acylgruppen in partiell acylierten Polyoxyverbindungen durch weitere präparative und reaktionskinetische Arbeiten auszufüllen. Der Verfasser beabsichtigt, ausgedehnte Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen.

Die hier mitgeteilte Beobachtung, daß ein partiell acyliertes Zucker-derivat schon bei neutraler Reaktion seiner wäßrigen Lösung und sogar bei schwach saurer Reaktion mit beträchtlicher Geschwindigkeit in Isomere umgelagert werden kann, und daß diese Umlagerungsreaktion in schwach alkalischem Medium (wie z. B. im Blute) sehr schnell verläuft, wirft die Frage auf, ob nicht ähnliche Um-

---

[1]) B. 53, 1621 (1920). [2]) Ph. Ch. 102, 54 (1922).

[3]) M. 47, 39 (1926).

[4]) Zusatz bei der Korrektur: Siehe auch die eben erschienene Mitteilung von H. Hibbert und N. M. Carter, J. Amer. Chem Soc. 51, 1601 (1929).

Digitized by Google

lagerungen bei physiologischen Prozessen, bei welchen Zuckerester in Umsetzung treten, eine größere Rolle spielen könnten. Insbesonders könnten bei den bei der alkoholischen Gärung sowie bei dem Zuckerumsatz in den Muskeln und im Blute auftretenden, teilweise unzweifelhaft labilen Estern der Zucker mit Phosphorsäure ganz entsprechende Umlagerungen eintreten. So besitzt z. B. der sogenannte Robison-ester (Hexose-monophosphorsäureester) eine andere Haftstelle seines Phosphorsäure-restes als die zwei Haftstellen der beiden Phosphorsäure-reste in dem bekannten Hexose-diphosphorsäure-ester der alkoholischen Gärung, welches unter anderem auch „Zymophosphat" genannt wird. Der Übergang dieses Robison-esters zum Hexose-diphosphorsäure-ester, welcher nach H. v. Euler und K. Myrbäck unter gleichzeitiger Freilegung eines gärfähigen Zuckers oder Zuckerderivates[1]) eintreten soll, muß also mit einer Wanderung von Phosphorsäure-resten verknüpft sein. Die Konstitution der erwähnten wichtigen Ester ist in allerletzter Zeit von P. A. Levene und A. L. Raymond[2]) entsprechend den unten mitgeteilten Formeln gelöst worden. Die bei der wenigstens zum Teil enzymatisch beeinflußten Umsetzung von zwei Molekülen des Robison-esters zum Hexose-diphosphorsäure-ester und dem vergärenden Anteil der Reaktionsprodukte eintretende Reaktion ist also sowohl mit Wanderung von Phosphorsäure-resten wie mit anderen Umlagerungen innerhalb des Zucker-moleküls (Übergang bzw. Oxydo-Reduktion der Gluco-furanose zur Frukto-furanose) verbunden.

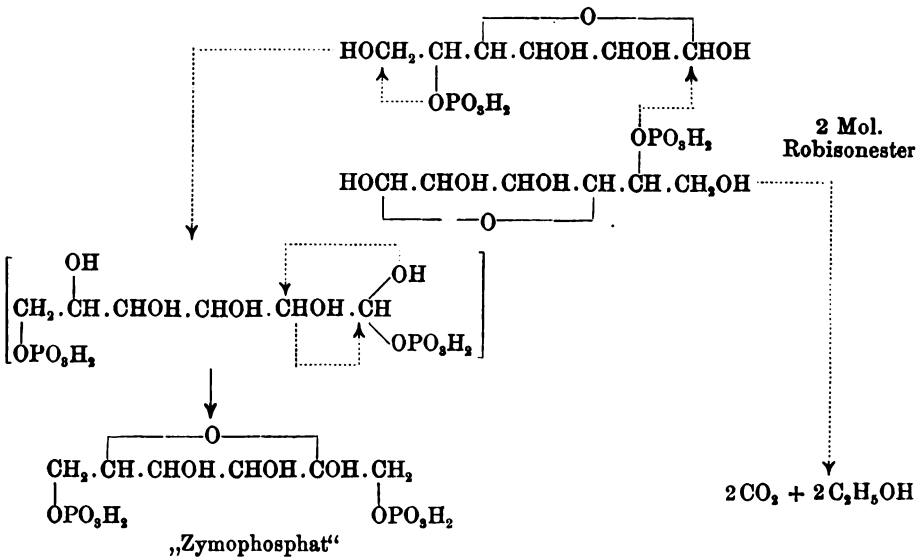
Die Entstehung des im Verhältnis zum Robison-ester also wahrscheinlich stabileren „Zymophosphats" bedeutet somit eine Fixierung von zwei Phosphorsäureresten an den beiden primären Oxygruppen der Frukto-furanose. Diese Reaktion steht also in gewisser Analogie zu der von mir studierten Reaktion, der Wanderung der sekundär gebundenen Acetylgruppe im 3-Acetyl-monoaceton-glucose zu der primären Oxygruppe. Die Disproportionierung des Robison-esters könnte

[1]) Siehe hierzu z. B. H. v. Euler u. K. Myrbäck, A. **464**, 56 (1928).

[2]) Journ. biol. Chem. **80**, 633 (1928); **81**, 279 (1929); Siehe auch W. T. J. Morgan u. R. Robison, Bio. Journ. **22**, 1270 (1928).

Digitized by Google

man auch in Analogie mit den von E. Fischer[1]) in der letzten Zeit seines Lebens untersuchten Umesterungen, wie z. B. der Bildung von Dibenzoylglykol und Glykol aus Monobenzoyl-glykol bei Gegenwart von Kaliumkarbonat, setzen. Mit den von Fischer untersuchten *nichtenzymatischen* Umlagerungsreaktionen ist aber keine weitere Umwandlung verknüpft, im Gegensatz zu der mit der enzymatisch beeinflußten Umlagerung von Gluco-furanose zur Fruktofuranose gekoppelten Disproportionierung des Monophosphorsäure-esters der γ-Glucose. Auf die Bedeutung einer Isomerisation der einfachen Zuckerarten für die Gärungserscheinungen und speziell in Zusammenhang mit der Zymophosphatbildung haben Josephson und Euler[2]) schon 1924 hingewiesen. Der Befund, daß der Robison-Ester ein Derivat der Gluco-furanose ist, lehrt, daß einer der ersten Stadien der Vergärung der normalen Formen der Glucose ein Übergang der Gluco-pyranose zur Gluco-furanose bedeutet, eine Reaktion die, wie eingangs hervorgehoben wurde,



[1]) B. 53, 1634 (1920).

[2]) H. 135, 49 und zwar S. 59—60 (1924).

Digitized by Google

auch bei der Acetonisierung der Glucose, also auch bei einer nichtenzymatischen Derivatbildung eintritt.

Im experimentellen Teil wird auch die Synthese einer Triphenylmethyl-verbindung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose beschrieben. Diese Verbindung welche mit Sicherheit den Tritylrest in 6-Stellung hat, hat also nur den 5-Hydroxyl frei. Es soll versucht werden, diese Verbindung mit Acetobromglucose zu kuppeln sowie auch zu phosphorylieren, welche letztere Reaktion von erheblichem Interesse in Zusammenhang mit der Frage nach der Konstitution und Umlagerungsreaktionen des Robison-esters sein dürfte.

Beschreibung der Versuche.

3-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ (III).

5 g 3-Acetyl-diaceton-glucose (nach Fischer und Noth dargestellt) wurden bei Zimmertemperatur in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der klaren Lösung 3 ccm Wasser hinzugesetzt. Nach Aufbewahren der Lösung während 3 bis 4 Tagen wurde unter vermindertem Druck bei 30—35° Wasserbadtemperatur eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde in warmem Essigester aufgenommen und die Lösung bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Das Reaktionsprodukt schied sich sehr rasch krystallisiert aus. Die Krystalle (kleine Prismen) wurden einmal aus Essigester unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Nach Trocknen bei 77° und 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd wurde der Schmelzpunkt zu 125—126° (korr.) bestimmt. Nach einer nochmaligen Umkrystallisation war der Schmelzpunkt unverändert. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug aus 5 g Ausgangsmaterial 2,7 g, entsprechend 62% der Theorie.

4,099 mg Subst: 7,545 mg CO_2, 2,600 mg H_2O.

$C_{11}H_{18}O_7$ (262,14)	Ber.	C 50,35	H 6,92
	Gef.	„ 50,20	„ 7,10.

Optische Drehung. 0,1593 g Subst. in Wasser zu 5,00 ccm gelöst, ergab im 0,5-dm-Rohr polarisiert (Lichtquelle: das durch ein Bichromat-

Digitized by Google

filter filtrierte gelbe Licht einer Quecksilber-quarzlampe), die Drehung $\alpha = -0{,}32^{\circ}$.

$$[\alpha]^{20}_{Hg_{gelb}} = -0{,}32 \cdot 5/0{,}1593 \cdot 0{,}5 = -20{,}1^{\circ}.$$

0,2824 g Subst. (andere Darstellung) in Wasser zu 5,00 ccm gelöst; ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert (gelbes Hg-Licht) die Drehung $\alpha = -0{,}56^{\circ}$.

$$[\alpha]^{20}_{Hg_{gelb}} = -0{,}56 \cdot 5/0{,}2824 \cdot 0{,}5 = -19{,}8^{\circ}.$$

Die 3-Acetyl-monoaceton-glucose ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin, sehr schwer in Petroläther.

Rückverwandlung der 3-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ in 3-Acetyl-1,2,5,6-diisopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ mit Aceton und wasserfreiem $CuSO_4$.

1 g 3-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ wurde in 20 ccm trockenem Aceton gelöst, und die Lösung mit 1 g entwässertem Kupfersulfat während 2 Tagen auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde filtriert, der Rückstand mit wenig reinem Aceton nachgewaschen, und die Lösung dann in einer flachen Krystallisierschale mit wenig Wasser versetzt. Beim langsamen teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels schied sich bald das Reaktionsprodukt krystallisiert und in reiner Form aus. Ausbeute etwa 0,9 g reiner Substanz, entsprechend 80 Proc. der Theorie. Der Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit reiner, nach Fischer und Noth dargestellter, 3-Acetyl-diaceton-glucose wurde zu 62° bestimmt.

Umlagerung der 3-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ in 6-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ (IV).

Als Beispiel der präparativen Umlagerung der 3-Acetyl-monoaceton-glucose in die isomere, von Fischer und Noth sowie von Dickhäuser früher gewonnene 6-Acetyl-monoaceton-glucose unter Anwendung von Ammoniak als Katalysator sei der folgende Versuch hier angeführt.

0,2824 g der 3-Acetyl-monoaceton-glucose wurden in Wasser zu 5,00 ccm gelöst. Die Drehung dieser Lösung

Digitized by Google

betrug $-0{,}56^0$. Es wurde ein Tropfen verdünntes Ammoniak hinzugesetzt und 5 Minuten später wieder im 0,5-dm-Rohr polarisiert, wobei die Drehung $-0{,}18^0$ beobachtet wurde. Diese Drehung hielt sich dann konstant. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator eingedampft und hierbei begann bald die Abscheidung kleiner Prismen, welche getrocknet bei 144 bis 146^0 (korr.) schmolzen. Auch hinsichtlich der optischen Drehung stimmte die so gewonnene isomere Monoacetyl-monoaceton-glucose mit der von Fischer und Noth zuerst beschriebenen Verbindung überein.

Einfluß der Acidität auf die Geschwindigkeit der Acylwanderung.

Aus der oben beschriebenen Darstellungsweise der 3-Acetyl-monoaceton-glucose geht hervor, daß diese Verbindung bei Zimmertemperatur in essigsaurer Lösung verhältnismäßig stabil sein muß. Durch besondere Versuche habe ich festgestellt, daß bei p_H = etwa 4 die Verbindung noch ziemlich stabil ist, aber daß bei unbedeutend verkleinerter Acidität die Stabilität rasch abnimmt. In einer 1-proc. Lösung von sekundärem Natriumphosphat (p_H = etwa 9) geht die Acylwanderung so rasch, daß sie schon nach etwa 5 Minuten nach dem Auflösen der 3-Acetyl-monoaceton-glucose vollständig oder fast vollständig ist. In dem p_H-Gebiet etwa 5—8 konnte die Umlagerung in einfacher Weise polarimetrisch verfolgt werden.

Die unten in Tabellen zusammengefaßten vorläufigen Versuchsreihen sind bei den elektrometrisch gemessenen Aciditäten entsprechend p_H = 5,81, 6,75 und 7,10 ausgeführt. Die Acidität wurde durch 0,25 mol. Phosphatpuffer eingestellt. Sämtliche angegebene Drehungswerte beziehen sich auf 0,5-dm-Rohre und unter Anwendung des durch ein Bichromatfilter filtrierten gelben Lichtes einer Quecksilber-quarzlampe, welche Lichtquelle bei vergleichenden Messungen wegen ihrer konstanten Eigenschaften und einfachen Handhabung sehr empfehlenswert ist. Die Versuchstemperatur betrug 20^0.

6-Trityl-3-acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩.

1,25 g trockene 3-Acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩ wurde zusammen mit 1,35 g Triphenyl-chlor-methan in 10 ccm

Digitized by Google

Minuten	Drehung °	Drehungsänderung	$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
	$p_H = 5{,}81$.		
0	−0,45	—	—
60	−0,38	0,07	(0,00179)
120	−0,36	0,09	0,00111
150	−0,35	0,10	0,00108
300	−0,28	0,17	0,00109
1200	−0,13	0,32	—
	$p_H = 6{,}75$.		
0	−0,35	—	—
4	−0,33	0,02	—
12	−0,29	0,06	0,0099
20	−0,25	0,10	0,0111
30	−0,23	0,12	0,0095
50	−0,20	0,15	0,0080
240	−0,12	0,23	—
540	−0,10	0,25	—
1440	−0,10	0,25	—
	$p_H = 7{,}10$.		
0	−0,53	—	—
3	−0,48	0,05	—
5	−0,45	0,08	0,0218
8	−0,42	0,11	0,0198
10	−0,40	0,13	0,0195
15	−0,36	0,17	0,0185
40	−0,24	0,29	0,0178
100	−0,18	0,35	—
180	−0,17	0,36	—
240	−0,17	0,36	—

reinem Pyridin gelöst. Nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur während 2 Tagen wurde die noch klare Lösung mit etwas Wasser (bis zur beginnenden Trübung) versetzt und nach Verlauf einer Stunde die Reaktionsmischung unter starkem Umrühren und in dünnem Strahl in viel Eiswasser eingetragen. Das Reaktionsprodukt schied sich hierbei in weißen Flocken aus. Zur Reinigung wurde zweimal aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umgelöst.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 55° und bei 15 mm Druck getrocknet.

4,234 mg Subst.: 11,15 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{30}H_{32}O_7$ (504,26)	Ber.	C 71,39	H 6,40
	Gef.	„ 71,82	„ 6,55.

Optische Drehung. 0,1573 g Subst. in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergab im 0,5-dm-Rohr polarisiert (gelbes Hg-Licht), die Drehung $\alpha = -0{,}25°$.

$$[\alpha]^{20}_{Hg_{gelb}} = -0{,}25 \cdot 5/0{,}1573 \cdot 0{,}5 = -16°.$$

Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz von etwa 55° ab und schmilzt dann unscharf beim fortgesetzten Erhitzen. In Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol und Äther löst sie sich leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroin ziemlich schwer, und in Wasser und Petroläther schwer.

6-Trityl-3,5-diacetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩.

0,5 g 6-Trityl-3-acetyl-1,2-isopropyliden-glucose ⟨1,4⟩, in 2 ccm trockenen Pyridin gelöst, wurden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach Aufbewahrung über Nacht wurde zuerst mit wenig Wasser zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids versetzt und nach einer Stunde in viel Eiswasser eingetragen, wobei das Reaktionsprodukt in fester Form ausgeschieden wurde. Reinigung durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Wasser.

Zur Analyse wurde bei 55° und 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,350 mg Subst.: 11,28 mg CO_2, 2,48 mg H_2O.

$C_{32}H_{34}O_8$ (546,27)	Ber.	C 70,30	H 6,27
	Gef.	„ 70,72	„ 6,38.

Optische Drehung. 0,1071 g Subst. in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert (gelbes Hg-Licht), die Drehung $\alpha = +0{,}05°$.

$$[\alpha]^{20}_{Hg_{gelb}} = \text{etwa } +0{,}05 \cdot 5/0{,}1071 \cdot 0{,}5 = \text{etwa } +5°.$$

Auch hier konnte kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden. Die Substanz sinterte bei etwa 64° und schmolz dann allmählich. Die Löslichkeit der Verbindung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ist auch ziemlich ähnlich der der 6-Trityl-3-acetyl-monoaceton-glucose.

Digitized by Google

Über Triphenylmethyl-äther einiger Di- und Trisaccharide. Ein Beitrag zur Kenntnis der Konstitution der Maltose, Saccharose und Raffinose;

von *Karl Josephson.*

Die Erforschung der Konstitution der Di- und Trisaccharide ist in den letzten Jahren sehr erfolgreich geworden. Insbesonders hat das Methylierungsverfahren der Schule von St. Andrews sehr wichtige Aufklärungen in unseren Kenntnissen über die Konstitution der Di- und Trisaccharide beigebracht. Das Methylierungsverfahren, wie es in den Arbeiten von J. C. Irvine, W. N. Haworth und ihren Mitarbeitern angewandt worden ist, beruht auf der Annahme der Gültigkeit folgender Prinzipien[1]):

1. Bei der Methylierung der Disaccharide mit Dimethylsulfat und Alkali sowie der Nachmethylierung mit Methyljodid und Silberoxyd ist die Beständigkeit der glucosidischen Bindungen zwischen den Zuckerkomponenten wichtig.

2. Die Ätherbindungen zwischen Zuckerrest und Methylgruppen sind beständig gegenüber der Einwirkung von Säuren.

3. Die glucosidische Bindung zwischen den Zuckerkomponenten wird durch Säuren gesprengt.

Wenn auch Fälle noch nicht bestimmt bekannt sind, in welchen das eine oder andere dieser Prinzipien nicht erfüllt ist, so erscheint doch die Möglichkeit einer unvorhergesehenen Umlagerung bei der Methylierung oder bei der folgenden Aufarbeitung des Methylierungsproduktes

[1]) Vgl. H. Pringsheim, Zuckerchemie, Leipzig 1925, S. 266 u. ff. Hinsichtlich der neueren Literatur siehe die zusammenfassenden Darstellungen von W. N. Haworth, Helv. chim. Acta **11**, 534 (1928); J. C. Irvine, Chem. Rev. **4**, 203 (1927); J. Leibowitz, Cellulosechemie, **9**, 125 (1928); K. Josephson, Svensk kemisk tidskrift **39**, 36 (1927); **41**, 24 (1929).

Digitized by Google

nicht ganz ausgeschlossen. Wie in der voranstehenden Mitteilung gezeigt worden ist, kann bei partiell acetylierten Polyoxyverbindungen auch unter den mildesten Bedingungen (neutraler Reaktion) spontane Umlagerungen eintreten, und auch bei einer entsprechenden Methylverbindung eines Zuckers, der Irvineschen *3-Methyl-glucose*, scheinen entsprechende Umlagerungsreaktionen nicht auszuschließen sein. Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen ist gerade in den Fällen, wo freie primär gebundene Hydroxylgruppen in Zuckerresten vorhanden sind, die Gefahr einer Wanderung von sekundär gebundenen Acylgruppen sehr groß, und so erscheint auch die Charakterisierung eines aus einem Di- oder Trisaccharid usw. nach Hydrolyse isolierten Methylzuckers mit einer am Kohlenstoffatom 6 der Hexose haftenden Methoxygruppe nicht notwendig darauf hinzuweisen, daß die primär gebundene Hydroxylgruppe in 6-Stellung in dem Hexose-komponent des Di- oder Trisaccharids frei war.

Es war unzweifelhaft sehr wertvoll, als durch die bemerkenswerten Arbeiten von G. Zemplén einerseits und P.A. Levene andererseits andere Methoden zur Konstitutionserforschung reduzierender Disaccharide geschaffen worden sind. Durch die Methode des systematischen Abbaus der reduzierenden Disaccharide, wie sie durch zweckmäßige Abänderung des Verfahrens von Wohl durch G. Zemplén geschaffen wurde, konnten die durch Anwendung des Methylierungsverfahrens von Haworth und seinen Mitarbeitern aufgestellten Konstitutionsformeln der Maltose, der Cellobiose und der Lactose bestätigt werden, und auch das eingehende Studium der Lactonisierungsverhältnisse der aus Maltose, Cellobiose und Lactose gewonnenen Bionsäuren durch P. A. Levene und Mitarbeiter gab eine bedeutende Stütze für die Haworthsche Formulierung der drei genannten Disaccharide. Allein im Falle der Melibiose schienen die Verhältnisse unklar zu sein, indem aus den drei voneinander unabhängigen Methoden der Konstitutionsforschung drei verschiedene Formulierungen der Melibiose (und somit auch der Raffinose) hervorgegangen sind. Jedoch erhielt die Methode von W. N. Haworth eine glänzende Bestätigung

Digitized by Google

durch die Synthese des Melibiose-acetats von B. Helferich und H. Bredereck[1]), wodurch die Formulierung dieses Zuckers als 6-α-Galaktosido-glucose $\langle 1,5 \rangle$ sichergestellt erscheint.

Es sind nun aber die einzigen Disaccharide, deren Konstitution durch Synthese sichergestellt worden sind (Gentiobiose, Primverose, Vicianose und Melibiose), gerade diejenigen, in welchen die glucosidische Bindung zwischen den Zuckerkomponenten durch den Sauerstoff in 6-Stellung in der reduzierenden Zuckerkomponente des Disaccharids vermittelt wird. In diesen Disacchariden fehlt also die primäre Hydroxylgruppe in diesem reduzierenden Teil. Bei anderen Disacchariden, wie der Maltose, der Cellobiose, der Lactose, soll dagegen eine primär gebundene Hydroxylgruppe sowohl in der reduzierenden wie in der nichtreduzierenden Hälfte des Moleküls und hinsichtlich der Saccharose zwei primäre Hydroxylgruppen im γ-Fructosidorest und eine primäre Hydroxylgruppe im Glucosidoteil vorhanden sein, wenn die zurzeit als richtig angesehenen Formeln dieser Disaccharide zutreffend sind.

Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, Versuche anzustellen, welche bezweckten, die Zahl der freien primär gebundenen Hydroxyle in Di- uud Trisacchariden festzustellen, und zwar durch Untersuchung der *Reaktionsfähigkeit der ursprünglichen Zucker* selbst. Wenn dies gelingt, wäre es also möglich, die oben besprochene Möglichkeit einer Wanderung einer sekundär gebundenen Methylgruppe zur primär gebundenen Hydroxylgruppe auszuschließen, nämlich wenn die Zahl der direkt an den Zuckern bestimmten primären Hydroxyle mit den Ergebnissen der Untersuchung der Hydrolysenprodukte nach der Methylierung übereinstimmte.

Durch Untersuchungen in den letzten Jahren von B. Helferich und seinen Mitarbeitern geht nun hervor, daß in den einfachen Zuckern und Glucosiden die primär gebundene Hydroxylgruppe sehr leicht mit Triphenyl-chlormethan in Pyridinlösung in Reaktion tritt unter Bildung

[1]) B. Helferich u. H. Bredereck, A. 465, 166 (1928).

Digitized by Google

von einheitlichen Tritylæthern von Zuckern und Glucosiden. Beobachtungen von B. Helferich und H. Koester[1]) über die Bildung von Tritylæther der Stärke und der Cellulose, wobei auch bei Anwendung eines Überschusses an Triphenylchlor-methan die erhaltenen Verbindungen einheitlich zu sein scheinen, und was besonders wichtig erscheint, nur ein Tritylrest auf je drei Hydroxyle im Ausgangsmaterial enthalten, sowie auch die Beobachtung, daß von Glycerin nur der 1,3-Ditritylæther dargestellt werden kann, zeigen unzweideutig, daß *die primär gebundenen Hydroxyle in Polyoxyverbindungen viel leichter unter den angewandten Reaktionsbedingungen mit Triphenyl-chlor-methan verätherт werden als die sekundär gebundenen.*

Durch Behandlung der Maltose, der Saccharose und der Raffinose mit Triphenyl-chlor-methan in Pyridinlösung ist es mir nun gelungen, wie es scheint einheitliche, wohlcharakterisierte Tritylæther dieser Zucker darzustellen, und zwar konnten ohne Schwierigkeiten *gerade so viele Tritylgruppen in den verschiedenen Zuckern eingeführt werden, wie man nach der Zahl der nach den Haworthschen Konstitutionsformeln vorhandenen primären Hydroxyle zu erwarten hat.* Von der Maltose wurde also eine Di-(triphenylmethyl)-maltose, von der Saccharose eine Tri-(triphenylmethyl)-saccharose und von der Raffinose eine Tri-(triphenylmethyl)-raffinose isoliert, welchen die folgenden Konstitutionsformeln zuerteilt werden können.[2])

Durch Behandeln dieser Tritylverbindungen mit Essigsäureanhydrid-Pyridin lassen sich die freien sekundären Hydroxyle glatt acetylieren. Auch die Acetyl-trityl-verbindungen können leicht in reiner Form isoliert werden. Beim Behandeln der Lösung dieser Verbindungen in Eisessig mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 0° werden die Trityl-

[1]) B. 57, 587 (1924).

[2]) Für die rationelle, eindeutige Nomenklatur dieser komplizierten Zuckerderivate ist das von M. Bergmann, B. 58, 2647 (1925), angegebene Prinzip sehr wertvoll. Im experimentellen Teil dieser Mitteilung werden rationelle Benennungen der Tritylverbindungen und ihrer Acetylderivate nach diesem Nomenklaturprinzip angegeben.

Digitized by Google

Digitized by Google

ätherbindungen gesprengt und nach eintretender Halochromie des Triphenylcarbinols mit Bromwasserstoff scheidet sich Tritylbromid in fast quantitativer Ausbeute aus. Nach Waschen mit Eisessig zur vollständigen Entfernung der gebildeten partiell acetylierten Zucker wurde nach Trocknung in Vacuumexsiccator die Ausbeute an Tritylbromid bestimmt; sie betrug in sämtlichen Fällen mehr als 90 Proc. der Theorie, indem nur eine geringe Menge Tritylbromid in der Reaktionsmutterlauge und im Wasch-Eisessig gelöst bleiben. Auf Versuche zur Isolierung der partiell acylierten Zucker wurde vorläufig verzichtet.

In ähnlicher Weise wie die glatte Bildung der Trityläther der genannten Zucker zum Nachweis der primären Hydroxyle in den Zuckern herangezogen wurde, habe ich auch einige Versuche gemacht, welche bezweckten, die *Abwesenheit* primär gebundener Hydroxyle in den normalen Formen der Xylose und der Arabinose nachzuweisen. Die Pentosen scheinen träge mit Triphenyl-chlor-methan und Pyridin zu reagieren.[1]) Von der Arabinose konnte bis jetzt keine einheitliche Tritylverbindung isoliert werden. Von der Xylose habe ich allerdings eine Substanz isoliert, die allem Anschein nach hauptsächlich aus einer Mono-tritylverbindung dieses Zuckers besteht; sie zeigt reduzierende Eigenschaften gegenüber Fehlingsche Lösung, da sie aber noch nicht ganz von etwas beigemengtem Triphenylcarbinol befreit werden konnte, werde ich erst später auf die Beschreibung der diesbezüglichen Versuche zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

(6-Trityl-glucosido⟨1,5⟩)-6-trityl-glucose⟨1,5⟩ (Ditrityl-maltose) (I).

3,5 g über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknete, noch krystallwasserhaltige Maltose wurden in 60 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 8,4 g Triphenyl-chlormethan versetzt. Nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur während 40 Stunden wurde bis zur Trübung mit Wasser versetzt und nach Verlauf einer halben

[1]) Es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß in der Pyridinlösung ein Gleichgewicht zwischen pyroiden und furoiden Formen sich einstellt, wobei durch „Tritylierung" der letzteren das Gleichgewicht zugunsten der furoiden Formen verschoben werden könnte. Es erscheint also nicht unmöglich, daß auf dem Wege der Tritylierung γ-Formen der Pentosen isoliert werden können.

Digitized by Google

Stunde die Lösung langsam auf + 4° abgekühlt. Dabei schied sich eine beträchtliche Menge Triphenylcarbinol bzw. der von Helferich[1]) beschriebenen Additionsverbindung des salzsauren Tritylcarbinols mit Pyridin in krystallisierter Form aus (etwa 5 g). Das Filtrat wurde dann in dünnem Strahl und unter starkem Turbinieren in etwa 800 ccm Eiswasser eingetragen. Hierbei schied sich das Reaktionsprodukt in fester, flockiger Form aus. Nach Absitzenlassen der Fällung wurde das Wasser erneut und zwecks Auswaschen der Fällung wieder stundenlang turbiniert. Das schließlich abgesaugte Reaktionsprodukt wurde nach Lufttrocknung zweimal durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Wasser gereinigt. Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56°, später auch bei 77° getrocknete Substanz schmolz im Capillarrohr erhitzt bei etwa 137—139° (korr.).

4,078, 4,232 mg Subst.: 10,76, 11,15 mg CO_2, 2,29, 2,40 mg H_2O.

$C_{50}H_{50}O_{11}$ (826,4)	Ber.	C 72,60	H 6,10
$C_{50}H_{50}O_{11} \cdot {}^1/_2C_2H_5OH$ (849,4)	„	„ 72,05	„ 6,29
	Gef.	„ 71,96, 71,85	„ 6,28, 6,35.

Optische Drehung: 0,0627 g Subst. in Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = + 0{,}49°$.

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}49 \cdot 5/0{,}0627 \cdot 0{,}5 = + 78°.$$

0,0777 g Subst. in Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = + 0{,}60°$.

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}60 \cdot 5/0{,}0777 \cdot 0{,}5 = + 77°.$$

Eine Mutarotation konnte nicht beobachtet werden.

Dityrityl-maltose löst sich leicht in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol sowie in Essigester, schwer in Wasser, Äther, Petroläther. Beim Versetzen der Lösung in Aceton bzw. Äthylacetat mit Äther oder Petroläther fällt sie in weiße, gut absitzende Flocken aus. Die Verbindung reduziert stark Fehlingsche Lösung.

(6-Trityl-2,3,4-triacetyl-
1 ⟵ 4
glucosido⟨1,5⟩)-6-trityl-1,2,3-triacetyl-glucose⟨1,5⟩
(Dityrityl-hexacetyl-maltose).

2 g Dityrityl-maltose wurden in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und zu dieser Lösung 6 ccm Essigsäureanhydrid

[1]) B. 58, 882, 1605 (1925); 59, 600 (1926).

Digitized by Google

hinzugesetzt. Nach 20 Stunden Zusatz von wenig Wasser bis zur Trübung und nach Verlauf einer halben Stunde dann Ausgießen in viel Eiswasser. Ausbeute 2,4 g lufttrockene Substanz. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz zu 116—119°(korr.)bestimmt, nachdem einige Grade darunter Sinterung eingetreten war.

3,440 mg Subst.: 8,66 mg CO_2, 1,86 mg H_2O.

$C_{62}H_{62}O_{17}$ (1078,5)	Ber.	C 68,98	H 5,80
$C_{62}H_{62}O_{17} \cdot {}^1/_2C_2H_5OH$ (1101,5)	„	„ 68,63	H 5,95
	Gef.	„ 68,66	„ 6,05.

Dityrityl-hexacetyl-maltose löst sich leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser.

Optische Drehung: 0,1084 g Subst. in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = + 0{,}95°$.

$$[\alpha]_D^{22} = 0{,}95 \cdot 5/0{,}1084 \cdot 0{,}5 = + 88°.$$

0,0823 g Subst. in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = + 0{,}75°$.

$$[\alpha]_D^{22} = 0{,}75 \cdot 5/0{,}0823 \cdot 0{,}5 = + 91°.$$

Bei der Behandlung der Dityrityl-hexacetylmaltose mit Bromwasserstoff in Eisessig wird *Triphenyl-brom-methan* abgespalten, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig mit mehr als 90-proc. Ausbeute in reiner Form isoliert werden kann.

0,140 g Dityrityl-hexacetyl-maltose wurde in 0,5 ccm Eisessig gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung mit 0,4 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt. Nach einigen Sekunden wurde das Tritylbromid auf einem Jenaer Filtriertrichter abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexiccator über Kali gewogen. Gef. 0,075 g Tritylbromid entsprechend 94 Proc. der Theorie.

(*6-Trityl-glucosido⟨1,5⟩*)-*1,6-dityrityl-fruktosid⟨2,5⟩*. (*Tritrityl-saccharose*) (II).

3,4 g Rohrzucker wurden in 50 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 8,4 g Triphenyl-chlor-methan versetzt. Nach zweistündiger Erwärmung der Reaktionsmischung auf dem

Digitized by Google

siedenden Wasserbade wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann die Lösung mit wenig Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einer Stunde wurde dann die Lösung in feinem Strahl und unter Turbinieren in viel Eiswasser eingetragen. Die Ausbeute an dem fest ausgeschiedenen Reaktionsprodukt betrug nach Trocknung etwa 10 g. Zur Reinigung wurde zunächst in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung wieder durch Eintragen in Wasser gefällt. Diese Operation wurde einmal wiederholt. Nach Trocknung der Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde schließlich durch Umlösen aus Essigester unter Zusatz von Petroläther gereinigt. Nach Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 77° war die Substanz analysenrein. Schmelzp. 127—129° (korr).

3,381 mg Subst.: 9,55 mg CO_2, 1,87 mg H_2O.

$C_{69}H_{64}O_{11}$ (1068,5)	Ber.	C 77,49	H 6,04
	Gef.	„ 77,07	„ 6,19.

Optische Drehung: 0,1221 g Subst. in Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = +0{,}53°$.

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}35 \cdot 5/0{,}1221 \cdot 0{,}5 = +43{,}4°.$$

0,0790 g Subst. in Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = +0{,}35°$.

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}35 \cdot 5/0{,}790 \cdot 0{,}5 = +44{,}3°.$$

Tritrityl-saccharose löst sich leicht in Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol; Äther löst die Verbindung bedeutend leichter als das entsprechende Derivat der Maltose, in welchen ja nur zwei Tritylgruppen vorhanden sind. Wasser löst die Tritrityl-saccharose sehr schwer, ebenso Petroläther.

(6-Trityl-2,3,4-triacetyl-glucosido⟨1,5⟩)-1,6-ditrityl-3,4-diacetyl-fructosid⟨2,5⟩. (Tritrityl-pentacetyl-saccharose).

1 g Tritrityl-saccharose wurde in 4 ccm trocknem Pyridin und 3 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Nach Aufbewahrung der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur über Nacht wurde zunächst mit wenig Wasser zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids versetzt und dann nach einer halben Stunde mit viel Eiswasser verdünnt. Die

Digitized by Google

ausgeschiedene feste Substanz (lufttrocken 1,05 g) wurde in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Wasser gefällt und die so gewonnene Substanz nach Lufttrocknung aus absolutem Alkohol umgelöst. Nach Trocknung im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 55° war die Substanz analysenrein. Beim Erhitzen im Capillarrohr sinterte die Substanz bei etwa 125—126°, um einige Grade darüber zu schmelzen.

4,015 mg Subst.: 10,91 mg CO_2, 2,12 mg H_2O.

$C_{79}H_{74}O_{16}$ (1278,6)	Ber.	C 74,14	H 5,83
	Gef.	„ 74,11	„ 5,91.

Optische Drehung: 0,0716 g Subst. in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergab im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = +0{,}41°$,

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}41 \cdot 5/0{,}0716 \cdot 0{,}5 = +57°.$$

In ihren Löslichkeitsverhältnissen ist die Tritrityl-pentacetyl-saccharose der Ditrityl-hexacetyl-maltose ziemlich ähnlich. Das Rohrzuckerderivat ist in Äther leicht löslich.

Ein Versuch zur Abspaltung der Tritylgruppen ergab das folgende Resultat: 0,150 g Subst. gab 0,110 mg Tritylbromid, entsprechend 97 Proc. der Theorie.

1←——→6 1←——→2

(6-Trityl-galaktosido⟨1,5⟩)-glucosido⟨1,5⟩-1,6-ditrityl-fructosid⟨2,5⟩. (*Tritrityl-raffinose*) (III).

0,7 g entwässerte Raffinose und 1,6 g Triphenyl-chlormethan wurden in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und die Reaktionsmischung während 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wurde zuerst wenig Wasser bis zur Trübung der Lösung zugesetzt. Beim Abkühlen der Lösung schied sich etwas Triphenylcarbinol oder der von B. Helferich beschriebenen Additionsprodukt des salzsauren Triphenylcarbinols mit Pyridin in krystalliner Form aus. Nach Abtrennung dieser Krystalle (etwa 0,4 g) wurde die Lösung in dünnem Strahl und unter Turbinieren in Eiswasser eingetragen. Das Reaktionsprodukt schied sich in weißen Flocken aus. Die ausgewaschene Substanz wurde schließlich im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute an diesem Rohprodukt 1,3 g. Reinigung wie bei der Ditritylmaltose. Die im Vacuum über Phosphorpentoxyd bei 77°

Digitized by Google

getrocknete Substanz schmolz unscharf gegen 130°, nach vorangegangener Sinterung.

3,383 mg Subst.: 9,065 mg CO_2, 1,85 mg H_2O.

$C_{75}H_{74}O_{16}$(1230,6)	Ber.	C 73,13	H 6,06
	Gef.	„ 73,08	„ 6,12.

Optische Drehung: 0,0254 g Subst. in Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = +\ 0{,}20°$.

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}20 \cdot 5/0{,}0254 \cdot 0{,}5 = +\ 79°.$$

0,0260 g Subst. in Alkohol zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = +\ 0{,}20°$.

$$[\alpha]_D^{23} = 0{,}20 \cdot 5/0{,}0260 \cdot 0{,}5 = +\ 77°.$$

Tritrityl-raffinose löst sich leicht in Aceton und Essigester, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Äther, Petroläther sowie in Wasser.

(6-Trityl-2, 3, 4-triacetyl-galaktosido⟨1,5⟩)-(2, 3, 4-triacetyl-glucosido⟨1,5⟩)-(1,6-ditrityl-3,4-diacetyl-fructosid⟨2,5⟩).
(Tritrityl-octacetyl-raffinose).

0,5 g Tritrityl-raffinose wurde in 4 ccm trockenem Pyridin und 2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Aufarbeitung und Reinigung wie bei der Ditrityl-hexacetyl-maltose. Die Ausbeute am Rohprodukt betrug 0,52 g. Die vakuumgetrocknete Substanz sinterte bei 118—120° und schmolz dann bei 123—125°.

2,768 mg Subst.: 7,02 mg CO_2, 1,46 mg H_2O.

$C_{91}H_{90}O_{24}$ (1566,7)	Ber.	C 69,70	H 5,79
$C_{91}H_{90}O_{24} \cdot C_2H_5OH$ (1612,7)	„	„ 69,20	„ 6,00
	Gef.	„ 69,17	„ 5,90.

Bei einem Versuch zur Abspaltung der Tritylgruppen ergab sich das folgende Resultat: 0,129 g Subst.: 0,072 g Tritylbromid, entsprechend 93 Proc. der Theorie.

Optische Drehung: 0,0757 g Subst. in Chloroform zu 5,00 ccm gelöst, ergab, im 0,5-dm-Rohr polarisiert, die Drehung $\alpha = +\ 0{,}50°$.

$$[\alpha]_D^{20} = 0{,}50 \cdot 5/0{,}0757 \cdot 0{,}5 = +\ 66°.$$

Tritrityl-octacetyl-raffinose ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Äther, viel schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther sowie in Wasser.

Digitized by Google

Die Ausbreitung hochmolekularer Substanzen zu sehr dünnen Schichten auf einer Wasseroberfläche und ihr Wert als Untersuchungsmethode für Form und Größe von Molekül und Micelle;

von *J. R. Katz* und *P. J. P. Samwel.*

Mit 6 Figuren im Text.

I. Anwendung der Methode bei Polysacchariden.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam, Abtlg. Dr. E. H. Büchner.]

(Eingelaufen am 4. April 1929.)

1. Prinzip der Methode.

Die Frage, welche Form das polymerisierte Molekül hat, verglichen mit der Form des Grundkörpers, ist in letzter Zeit bei den Polymerisaten und bei den Polysacchariden immer mehr aktuell geworden. Wir haben nun nach einer Methode gesucht, welche dieses Problem in neuer Weise beleuchten könnte. Im Anschluß an Röntgenversuche, welche der eine von uns bei diesen Substanzen ausgeführt hat[1]), haben wir — bei dem Versuch, diese Ergebnisse nach einer anderen Methode zu bestätigen und zu erweitern — die Erfahrung gemacht, daß viele dieser Substanzen sich in sehr dünner, anscheinend nur ein Molekül dicker Schicht auf Wasser ausbreiten lassen, daß die Dicke dieser Schicht auffällig gering ist, verglichen mit dem gewöhnlich angenommenen Molekulargewicht, und daß die Dicke der Schicht und die Oberfläche, welche in der Schicht von *einem* Molekül eingenommen wird, anscheinend interessante Einblicke in die Form dieser Moleküle gestatten.

In einer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften haben wir im Laufe des Sommers 1928 einige wesent-

[1]) Vgl. J. R. Katz, Zur Röntgenspektrographie der anscheinend amorphen Polymerisate. Vortrag auf der Tagung der Chemiedozenten Nordwestdeutschlands in Bonn am 28. April 1928 (im Druck).

Digitized by Google

liche Ergebnisse ganz kurz veröffentlicht.[1]) Wir bringen hier mit der genauen Beschreibung der Versuchstechnik und der Kontrollversuche unser ausführliches experimentelles Material.

In der Versuchstechnik sind wir Langmuir[2]) und Adam[3]) gefolgt; die hauptsächlichen Ergebnisse haben wir auch nach der älteren Methode von Devaux[4]) (mit Talkpulver) bestätigt. Nach der erstgenannten Methode arbeitend, haben wir auf die Oberfläche von Wasser, das sich in einem viereckigen Metalltrog (siehe Fig. 1) mit leicht paraffinierten Wänden befindet, $^1/_{10}$ ccm einer verdünnten Lösung der zu untersuchenden Substanz gebracht; das Lösungsmittel war so gewählt worden, daß es sich nicht mit dem Wasser mischt und leichtflüchtig ist.[5]) Diese Lösung breitet sich schnell über die ganze Wasseroberfläche aus, das Lösungsmittel verdampft, und es bleibt die untersuchte Substanz in ganz dünner Schicht auf dem Wasser zurück. Falls die Substanz „sehr aktive" Gruppen enthält, d. h. Hydroxylgruppen, veresterte oder verätherte Hydroxylgruppen, hat sich diese Schicht bei den bis jetzt untersuchten Substanzen von genau bekanntem Molekularbau (Fettsäuren, normale Alkohole, Fetten, Lipoiden usw.) als nur *ein* Molekül dick herausgestellt

Da erst bei einem gewissen seitlichen Druck die Oberfläche in dichter Packung mit Molekülen gefüllt ist, müssen Dichte und Oberfläche bei einer Reihe verschiedener Drucke bestimmt werden; man ist dann gewöhnt, aus der Tangente

---

[1]) J. R. Katz und P. J. P. Samwel, Naturwissenschaften **16**, 592, (1928).

[2]) Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917); vgl. auch für die Theorie Colloid Symposion Monographie **3**, 38 (1925).

[3]) Adam, Proc. Roy. Soc. A. **99**, 336 (1921); **101**, 452, 516 (1922); **103**, 667, 687 (1923); **106**, 694 (1924); **110**, 423; **112**, 363 (1926) usw. Zusammenfassend Proc. Faraday Soc. **22**, 472 (1926). Vgl. auch F. Grendel, Diss. Utrecht 1927.

[4]) Devaux, Report of the Smithsonian Institute 1913 S. 261; ausführliche Beschreibung der Versuchstechnik nach Devaux bei Langmuir, a. a. O. S. 1860.

[5]) Wenn man kein geeignetes Lösungsmittel dieser Art finden kann, darf man — unter besonderen Vorsorgen und Kontrollen — auch ein Gemisch einer sich nicht mit Wasser mischenden mit einer kleinen Menge einer sich mit Wasser mischenden Flüssigkeit benutzen.

Digitized by Google

der Kurve bei etwas größeren Drucken, wo die Kurve nahezu wie eine gerade Linie verläuft, *auf den Druck Null zu extrapolieren und die so berechneten Werte als die Zahlen für Oberfläche und Dichte beim Druck Null anzugeben.*[1])

Bei den bis jetzt untersuchten Substanzen hat man nach dem Vorgang von Devaux, Langmuir und Adam angenommen, daß die Schicht von homogener Dicke ist, und dann berechnet, wie groß die Oberfläche in Å.-E.[2] ist (eine Å.-E. $= 10^{-7}$ mm), welche ein einziges Molekül in der Schicht einnimmt (mit Hilfe der Loschmidtschen Zahl); dazu muß man das Molekulargewicht der Substanz kennen.

Die Dicke der Schicht wird berechnet, ohne daß man das Molekulargewicht der ausgebreiteten Substanz zu kennen braucht; zu der letztgenannten Berechnung ist aber notwendig, das spezifische Gewicht der Substanz zu kennen. Man nimmt an, daß dieses in der monomolekularen Schicht nahezu unverändert geblieben ist; und diese Annahme bestätigt sich anscheinend mit genügender Genauigkeit.

Die so erhaltenen Zahlen ergeben ja bei Substanzen, wie Stearinsäure und Tristearin und vielen verwandten Substanzen, Zahlen für die Oberfläche pro Molekül und für die Länge des Moleküls, welche recht gut von der Röntgenspektrographie gestützt werden. Dadurch hat sich mehr und mehr die Überzeugung Bahn gebrochen, daß hier wirklich Schichten vorliegen, die nur *ein* Molekül dick sind. Umgekehrt kann man dann versuchen, aus Oberfläche und Dicke pro Molekül — nach der oben angegebenen Weise berechnet — Schätzungen zu machen über Größe und Form des Moleküls bei Substanzen, die sich in ähnlichen dünnen Schichten ausbreiten. Es mag nützlich sein, daran zu erinnern, daß bei den obigen Rechnungen zwei Annahmen gemacht worden sind:

1. daß die Schicht überall gleich dick ist, also nicht besteht aus Inseln größerer und kleinerer Dicke, die sich berühren;

[1]) Eine solche Extrapolation ist natürlich nur in dem Falle, daß bei größeren Drucken die Kurve nahezu wie eine gerade Linie verläuft, anwendbar.

Digitized by Google

2. daß die Moleküle in der homogenen Schicht in engster Packung liegen.

Die Extrapolation auf den Druck Null dient mit dazu, der zweitgenannten Bedingung gerecht zu werden und ist daher als ein wichtiger Bestandteil der Methode zu betrachten. Bemerkt mag nochmals werden, daß bei Substanzen mit stark aktiven Gruppen bis jetzt kein Fall beobachtet worden ist, wo Grund war anzunehmen, daß eine in dünner Schicht (5—10 Å.-E.) sich ausbreitende Substanz eine nicht homogen dicke Schicht bildete.

Eine ziemliche Unsicherheit herrscht noch in der Literatur in bezug auf die Frage, wann diese ganz dünnen Schichten als flüssig oder als fest aufgefaßt werden müssen. Es fällt schwer, hier zu einer klaren Problemstellung zu kommen; doch lassen sich unserer Ansicht nach zwei Fälle unterscheiden: entweder der Film nimmt bei der Kompression jede beliebige ihm zur Verfügung stehende Form an, ohne seine Homogenität zu verlieren, ohne nachher in die alte Form zurückzufedern; oder, er hat eine eigene Form, die er nach Aufhören der zusammendrückenden Kraft wieder anzunehmen versucht. Im letztgenannten Falle hat ein solcher ganz dünner Film jedenfalls mehr Ähnlichkeit mit einem echten festen Körper wie im erstgenannten Fall.

2. Ausführung der Versuchsmethode.

Da die Versuchsmethode nach Langmuir und Adam nicht allgemein bekannt ist, mag es nützlich sein, zu beschreiben, in welcher Form wir dieselbe ausgeführt haben.

Ein Metalltrog (Fig. 1) *ABCD* (Länge 60 cm, Breite 14 cm, Tiefe 2 cm, Wanddicke 5 mm) wurde an seiner Oberfläche *ABCD* plan geschliffen; dann wurde der Metalltrog schwer vernickelt. Seitwärts trägt dieser Trog zwei Ansätze *P* an dem einen (dem rechten) Ende des Troges; *P* haben einen Schlitz, in dem Stative befestigt werden können, z. B. das Stativ *Q*, das eine kleine Wage *F* trägt. Diese Wage *F* trägt an der einen Seite das Schälchen *H* für die Gewichte, an der anderen Seite das Kontragewicht *J*, das durch eine Schraube verstellbar ist. Das Kontragewicht *K* dient zur Regulierung der Empfindlichkeit der Wage. An der Wage *F* ist seitwärts der Metallstab *GG* unbeweglich befestigt. *GG* liegt horizontal. An *GG* sind unbeweglich die Stäbe *MM* befestigt, welche in feinen Spitzen enden, die das paraffinierte Mikaplättchen *L* durchbohren, das auf dem Wasser schwimmt. Zwischen den Enden

Digitized by Google

des paraffinierten Mikaplättchens und den Seitenkanten *AD* und *BC* des Metalltroges befindet sich jederseits ein Raum von höchstens einem Millimeter; dieser Raum gestattet die freie Beweglichkeit des Mikaplättchens *L*, muß aber möglichst klein sein, um die Tendenz zum „Lecken" der gespreiteten Substanz möglichst entgegen zu arbeiten. An der Kante *BC* des Troges befindet sich eine Millimeterteilung.

E ist ein Stück Spiegelglas mit geschliffenen Rändern; durch eine Schraubenvorrichtung kann *E* so regelmäßig verschoben werden, daß

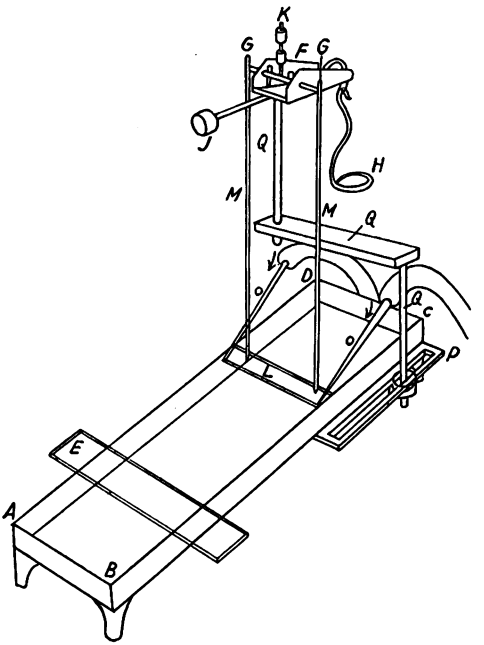


Fig. 1.

dessen Längenrichtung zu den Seitenkanten *AD* und *BC* des Troges genau senkrecht bleibt.

Vor Anfang des Versuches wird der Metalltrog sehr gründlich von allen Spuren Fett gereinigt. Dann werden seine Seitenkanten mittels einer verdünnten Paraffinlösung in fettfreiem[1]) Petroleumäther

[1]) Die Flüssigkeiten werden meistens genügend frei von oberflächenaktiver Substanz gewonnen, indem man sie einmal in einem nur aus Glas bestehendem Destillierapparat destilliert. Alles angewandte Glaswerk (z. B. Stöpselflaschen, Pipetten) wird entfettet durch Ausspülen mit einer 1-proc. HFl-Lösung und Trocknen des ausgespülten Glaswerks im Trockenschrank. Solches Glaswerk wird vorrätig gehalten.

Digitized by Google

mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen. Ebenso wird die Spiegelplatte *E*, deren Anschieben nach rechts die Oberflächenschicht komprimiert (zwischen *E* und *L*) mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen. Der Trog wird ganz mit fettfreiem Wasser gefüllt: die Paraffinierung der Seitenwände macht, daß das Wasser nicht überfließt.

OO sind zwei Glasröhren, welche an ihrem Ende kapillar ausgezogen sind und durch welche ein Luftstrom (Überdruck 5 cm Wasser) strömt. Die Röhren *OO* sind auf dem Mikaplättchen *L* und den beiden Seitenkanten *AD* und *BC* gerichtet. Diese Luftströme hindern, daß oberflächenaktive Substanz durch diese Lücken von dem linken nach dem rechten Teile des Troges „leckt", wenn man die Oberflächenschicht zwischen *E* und *L* durch Anschieben des Glasstabes *E* nach rechts komprimiert.

Nachdem der Metalltrog mit fettfreiem destilliertem Wasser gefüllt ist, wird das paraffinierte Mikaplättchen *L* auf das Wasser schwimmend gelegt und an der Wage befestigt. Mittels Stellschrauben wird der Trog genau horizontal gebracht.

Das gebrauchte destillierte Wasser hatte ein p_H zwischen 5,2 und 6,0; die Größe des p_H wurde während der Versuche regelmäßig colorimetrisch festgestellt. Die Temperatur betrug meistens 11—14° C. p_H und Temperatur des Wassers wurden während vergleichenden Versuchen möglichst konstant gehalten.

Um einen Versuch vorzubereiten, wurde die Wasseroberfläche von *L* nach *AB* mehrfach mit der Spiegelglasplatte *E* abgestrichen; ebenso die Oberfläche zwischen *L* und *CD*. Zweck dieser Manipulation ist, die fetten bzw. oberflächenaktiven Verunreinigungen der Wasseroberfläche möglichst zu entfernen. Gutes Paraffin macht das Wasser nicht fettig. Als Kontrolle, daß die Oberfläche genügend rein ist, dient der folgende Versuch. In das Schälchen *H* der Wage legt man ein Gewicht von 50 mg (übereinstimmend bei unserem Apparat mit einem Oberflächendruck von 1,20 dyn pro Centimeter Länge des Mikaplättchens) und verschiebt jetzt die Glasplatte *E* langsam in der Richtung von *L*, bis die Wage wiederum ihren Nullstand eingenommen hat. Der Abstand zwischen *E* und *L* darf in diesem Moment *nicht mehr als einige Millimeter* (4 bis 5) betragen. Dieser kleine Betrag wird bei den Versuchen abgezogen; derselbe ist bei den für die Extrapolation dienenden Zahlen so klein, daß er vernachlässigt werden darf (0,2—0,1 mm). Der gleiche Reinheitsgrad der Wasseroberfläche wird jetzt an der rechten Seite des Mikaplättchens hergestellt.

Um einen Versuch auszuführen, schiebt man jetzt den Glasstab *E* möglichst weit nach links und bringt dann 0,1 ccm der sehr verdünnten Benzol- oder Chloroformlösung aus einer für solche kleine Mengen Benzol bzw. Chloroform kalibrierten Pipette auf die Wasseroberfläche. Kontrollversuche haben gelehrt, daß die Menge Lösung, die man unter den notwendigen Vorsorgen in dieser Art auf die Wasseroberfläche bringt, bei dem Einhalten der notwendigen Vorsorgen sehr genau bestimmt ist.

Digitized by Google

Falls die untersuchte Substanz eine genügend große Avidität zur Wasseroberfläche hat (eventuell auch genügend unlöslich in Wasser ist), breitet die Benzol- bzw. Chloroformlösung sich schnell über die ganze Wasseroberfläche aus. Das Lösungsmittel verdampft. Jetzt wird die Spiegelglasplatte *E* langsam nach rechts verschoben bis die mit 50 mg belastete Wage wiederum ihren Nullstand erreicht hat. Bei vielen Wiederholungen bekommt man immer wieder die gleiche Größe der bei 1,20 dyn pro Centimeter bedeckten Oberfläche; die Unterschiede betragen — bei Versuchen die sofort nacheinander gemacht werden — bei Stearinsäure und auch bei Polysacchariden nur ausnahmsweise mehr als 1 Proc. Eben diese genaue Konstanz der bedeckten Oberfläche bildet einen wichtigen Hinweis dafür, daß die ganze Oberfläche homogen mit Substanz bedeckt ist. Der bedeckte Teil der Oberfläche hatte dann eine Länge von 20—40 cm, durchschnittlich von 30 cm. Der Abstand zwischen dem Mikaplättchen *L* und der Glasplatte *E* betrug beim Spreiten etwa 45 cm.[1])

Dann wird statt 50 mg ein Gewicht von 100 mg in das Schälchen *H* der Wage gelegt und die Glasplatte *E* nach rechts geschoben bis die Wage wiederum ihren Nullpunkt erreicht hat. Man steigt jeweils mit 50 mg Belastung und bekommt so eine Kurve, welche die Größe der Oberfläche als Funktion des seitlichen Druckes (in dyn pro cm) angibt; 50 mg entsprach — wie gesagt — bei unserem Apparat einem Druck von 1,20 dyn pro cm.

Jeder Versuch wurde 2 oder 3mal wiederholt. Für jedes Gewicht (für jeden Druck) wurde der Mittelwert der drei (bzw. zwei) gut übereinstimmenden Werte für die Oberfläche genommen. Die so gewonnenen Zahlen wurden in eine Kurve eingetragen. Das obere Stück dieser Kurve war bei Polysacchariden (ab etwa 5 dyn pro cm) mit sehr guter Annäherung als eine gerade Linie zu betrachten; es konnte daher ohne Willkür eine Tangente an diesen Kurventeil gezogen werden. Diese Tangente wurde durchgezogen bis sie die Achse der Oberfläche schneidet; so ergab sich der Wert bei dem Druck Null bei voll bedeckter Oberfläche in der engsten Packung, welche sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen erreichen läßt. Die Abweichungen der Kompressibilitätskurven bei kleinen Drucken von der geraden Linie stimmen, wie man annimmt, davon her, daß die Oberfläche noch nicht in engster Packung bedeckt ist.

Bei zunehmenden Druck zeigt der auf der Oberfläche ausgebreitete

---

[1]) Kleinere Drucke als 1,2 dyn pro cm haben wir in dieser ersten Abhandlung nicht untersucht. Denn einmal sind wegen der Extrapolation auf den Druck Null *nur* die Messungen bei Drucken zwischen 5—20 dyn pro cm maßgebend für die in dieser Abhandlung mitgeteilten Zahlen für Oberfläche, Dicke, Kompressibilität usw.; anderseits sind die Zahlen bei sehr kleinen Drucken auch bei Fettsäuren noch schwer zu verstehen.

Digitized by Google

Film bei Polysacchariden ähnlich wie bei Fettsäuren einen höchsten Druck, welcher ausgehalten wird. Oberhalb desselben bricht der Film zusammen. Man nimmt bei Fettsäuren an, daß bei diesem Zusammenbrechen die Moleküle übereinanderschieben unter Bildung von zwei- bzw. vielmolekularen Schichten; auch kann stellenweise Auskrystallisieren auftreten. Dieser Zusammenbruch ist meistens irreversibel.

Wie bei Polysacchariden die Kompressibilität und das Zusammenbrechen einer anscheinend monomolekularen Schicht zu erklären ist, ist noch nicht eindeutig. Wir kommen darauf später zurück. Hier wollen wir nur bemerken, daß die Erklärung verschieden ausfallen wird je nachdem man annimmt, daß der Film eigene Gestalt hat oder nicht. Wenn ja, so wird die zusammendrückende Kraft ein Verbiegen und Falten des Films zur Folge haben (ähnlich vielleicht wie ein flach auf einem Tisch liegendes Tuch beim Zusammenschieben von zwei Seiten her); die aktiven Gruppen werden den Film möglichst an der Oberfläche festhalten ungeachtet der Faltungen bei der Kompression. Beim Zusammenbruch werden die aktiven Gruppen von der Wasserfläche gelöst. Nimmt man dagegen an, daß der Film auch bei Polysacchariden keine eigene Form hat, so könnte man die Kompressibilität ganz ähnlich wie bei Fettsäuren erklären durch ein Herausspringen von Einzelmoleküle aus der Schicht. Da die Schicht so viel dünner ist als bei Stearinsäure, ist es dann gut verständlich, daß die Schichten stärker komprimierbar sind pro dyn als bei einer dichtesten Packung von langen aufrecht stehenden starren Fettsäuremolekülen.

In der bisherigen Literatur wird hauptsächlich der Nachdruck gelegt auf die Größe von Oberfläche und Dicke der Schicht, während Kompressibilität und Kraft beim Zusammenbruch, eben weil sie mehr wechselnd sind, von kleinen Spuren Verunreinigungen und unbekannten Faktoren viel stärker beeinflußt werden als die vorher genannten Zahlen, weniger zu Schlußfolgerungen geeignet sind. Bekannt ist z. B. der Fall von Palmitinsäure, wo zuweilen eine viel größere Kompressibilität auftritt wie sonst.

Zur Kontrolle der von uns erhaltenen Zahlen haben wir nach jedem Versuch zwei Kontrollversuche ausgeführt, die wir als unbedingt notwendig betrachten. Einmal haben wir durch eine zweite paraffinierte Spiegelplatte E_2, welche *rechts* vom Mikroplättchen L lag, sichergestellt, daß *keine oberflächenaktive Substanz von dem linken zum rechten Teil der Oberfläche geleckt war*, daß also die Luftströmchen ihre Funktion richtig erfüllt hatten. Sonst ist der Versuch zu verwerfen. Zweitens haben wir immer die *Reversibilität* des Zusammendrückens des Films untersucht; es wurde dazu die Glasplatte E möglichst weit nach links zurückgeschoben, und das Schälchen H mit nur 50 mg belastet. Dann wurde von neuem eine Kurve bestimmt. Bei den sehr vielen Versuchen, die sich als streng reversibel ergaben, wurden bei 50, 150, 250 mg usw. die gleichen Werte für die Oberfläche gefunden, wie bei der ersten Ausführung des Zusammendrückens. Bei der großen Mehrzahl der Sub-

Digitized by Google

stanzen wurden dann von 50 mg an die gleichen Zahlen gefunden wie bei der ersten Bestimmung der Kompressibilitätskurve. Bei einigen anderen wurden bei niedrigen Drucken etwas kleinere Zahlen, im geradlinigen Teile der Kurve aber doch wiederum die gleichen Zahlen gefunden. Nur in einigen Ausnahmefällen blieben auch dort kleine Abweichungen bestehen.

Um Raum zu sparen, haben wir nicht für jede Substanz die ganzen Zahlenreihen des Versuches angegeben, sondern bloß die Kurve der Kompressibilität und die Extrapolation auf den Druck Null abgebildet.

Die Methode ist subtil, erfordert genaues Arbeiten und größere Erfahrung, will man sicher sein, genau reproduzierbare Zahlen zu bekommen. Dann aber sind die erhaltenen Zahlenwerte für Oberfläche und Dicke extrapoliert auf den Druck Null als gut reproduzierbar zu betrachten.

Bemerken wir noch, daß Ester und Äther der Cellulose eine so große Anzahl von aktiven Gruppen in einem einzigen Molekül erhalten, daß sie in dieser Hinsicht sogar günstiger gestellt sind als die klassischen Beispiele Stearinsäure und Tristearin, an denen die Auffassung von echten monomolekularen Schichten gegründet worden ist.[1]) Bei Substanzen, welche keine genügend aktive Gruppen enthalten, z. B. bei Phenanthren auf konzentrierter Chlorcalciumlösung oder beim β-Triphenyläthyl-harnstoff auf Wasser hat man mit dieser Methode Schichten gefunden, welche viel mehr als *ein* Molekül dick sind (z. B. Phenanthren 47 Å.-E. dick, β-Triphenyläthylharnstoff $33^1/_2$ Å.-E. dick.[2]) Solche Schichten können dennoch unter Umständen eine wohl definierte Dicke haben.

3. Anwendung der Methode bei Cellulosederivate.

Bei Cellulosederivaten wird zurzeit bekanntlich fast allgemein angenommen[3]), daß in den Lösungen in organischen

[1]) Freilich mag bei Stearinsäure usw. auch — wie Adam mit Recht bemerkt — eine Anziehung der parallelen Kohlenwasserstoffketten zueinander eine Rolle spielen.

[2]) Harkins u. Morgan, Proc. Nat. Acad. Soc. Amer. 11, 637 (1925).

[3]) Auch H. K. Meyer und H. Mark verteidigen diese Auffassung in ihrer bekannten Abhandlung über Cellulose Ber. 61, 593 (1928) mit Entschiedenheit.

Digitized by Google

Lösungsmitteln die Substanz nicht molekular-dispers verteilt ist, sondern nur in länglichen Micellen aufgespalten ist, die jede der Dicke nach aus vielen Molekülen bestehen. Ausgangspunkt unserer Anwendung der Methode auf die Polysaccharidforschung war nun folgende Überlegung. Wenn man eine solche Lösung auf der Wasseroberfläche ausbreitet, wird sich dann eine Schicht bilden, welche die Dicke *einer Micelle* hat (Größenordnung z. B. 100 Å.-E.) statt die eines *Moleküls* (Größenordnung 5—10 Å.-E.)? *Die Methode könnte dann vielleicht die Dicke der Micelle messen*, eine Größe, welche man bisher nur *schätzen* kann (und zwar aus den Viscositäten der Lösungen und aus den Diffusionskonstanten) und die bekanntlich erhebliches technisches Interesse besitzt. *Zu unserer großen Überraschung finden wir dann bei den Celluloseäthern und -Estern Schichten von der Dicke eines gewöhnlichen organischen Moleküls* (Größenordnung 5—10 Å.-E.). Das in einer weiteren Abhandlung folgende gleiche Ergebnis wurde bei einige Polymerisaten mit genügend aktiven Gruppen erhalten (wie wir übrigens im vorigen Sommer schon kurz publiziert haben, und bald ausführlich beschreiben werden).

Von den Cellulosederivaten wurden zuerst die Methyl- und Äthyläther und die Triacetate untersucht. Bestimmungen von Diacetat und von einigen Estern höherer Fettsäuren werden hier gleichfalls mitgeteilt.

Inzwischen erschien während der Veröffentlichung unserer vorläufigen Mitteilung eine kurze Notiz von Sheppard und Keenan[1]) in Nature, welche über Polysaccharide angibt, daß „Nitrocellulose" aus Aceton auf Quecksilber ausgebreitet, eine Dicke von 3—5 Å.-E. als kleinste Dicke einer zusammenhängenden Oberflächenschicht besitzt. Überdies ist eine frühere kurze Notiz von Barton und Hunt[2]) in „*Nature*" zu erwähnen, welche bei der Ausbreitung von *Celluloid* aus Amylacetat auf Wasser eine kleinste

[1]) S. E. Sheppard und R. L. Keeman, Nature 122, (1928); siehe auch S. E. Sheppard, A. H. Nietz und R. L. Keeman, Journ. Ind. Eng. Chem. 21, 126 (1929).

[2]) Viola. P. Barton und Franklin. L. Hunt, Molecular Dimensions of Celluloid, Nature 114, 861 (1924); eine ausführlichere Publikation dieser Autoren ist unseres Wissens nach niemals erschienen.

Digitized by Google

Dicke von 10 Å.-E. erhalten haben. Letztere Beobachtung scheint uns — abgesehen von der mangelhaften Versuchstechnik[1]) — nicht einwandsfrei, weil der beigemischte Campher des Celluloids durch seine Oberflächenaktivität in unbekannter Art stören kann und weil unserer Erfahrung nach Amylacetat ziemlich bedeutende Störungen bei der Spreitung einer Substanz auf einer Wasseroberfläche macht.

Die von uns untersuchten Cellulosepräparate waren zum größeren Teil erstklassige technische Produkte, welche uns von den Fabriken freundlichst überlassen worden waren. Es standen uns hochviscose und niedrigviscose zur Verfügung. Die Substanzen waren die reinsten, die man aus der Technik erhalten kann.

Dennoch können Verunreinigungen in kleinen Mengen anwesend sein; und solche können — wie mehrfach beobachtet worden ist — die Zahlenwerte bei dieser Methode nicht unerheblich beeinflussen. Dadurch können die erhaltenen Zahlen für Oberfläche und Dicke vom richtigen Wert abweichen. Ein solcher Fehler ist aber — selbst wenn er 5 Proc. betragen würde — vorläufig von wenig Bedeutung, da es zuerst um die Größenordnung geht. Die Zahlenwerte für Kompressibilität und Druck bei Bruch werden wie gesagt durch kleine Mengen Verunreinigungen viel stärker beeinflußt.

Alle diese Substanzen wurden vor dem Abwiegen im Vakuumexsiccator getrocknet, damit keine störenden Fehler durch hygroskopisches Wasser entstehen.

Mit diesen Cellulosepräparaten wurden nun krystallisierte Cellulosederivate verglichen, welche Kurt Hess in schön ausgebildeten Kryställchen mikroskopischer Größenordnung dargestellt und uns in freundlichster Weise abgetreten hatte. Es bot sich dadurch einerseits die Gelegenheit, besonders reine Präparate von gut definierter Zusammensetzung zu untersuchen, andererseits auch nach einer weiteren Methode zu prüfen, ob diese Präparate die Eigenschaften echter Cellulose haben, was bekanntlich von einigen Forschern noch be-

[1]) Welche leider viel einfacher als die von Langmuir und Adam gewählt wurde und keine Kompressibilitätskurven bestimmt hat.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Nr.*)	Substanz	Anzahl substit. OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$	Angenommenes spez. Gew.	Lösungsmittel	Oberfläche in Å.-E.^{2} pro veresterte $C_6H_{10}O_5$	Dicke in Å.-E.
1.	*Äthylcellulose*, mittelviscos (Gemisch von hoch- u. niedrigviscos)	2,5	1,14	Benzol	63,5	5,3
2.	*Äthylcellulose*, hochviscos	2,5	1,14	„	60	$5,5_5$
3.	*Äthylcellulose*, niedrigviscos	2,5	1,14	„	64	5,3
4.	*Äthylcellulose*, ohne Angabe der Viscosität .	2,5	1,14	„	65	5,2
5.	*Äthylcellulose, krystallisiert* (Hess)	3,0	1,13	„	66	$5,4_5$
6.	do.[1])	3,0	1,13	Chloroform	65	5,5
7.	do.[2])	3,0	1,13	Benzol	67	5,4
8.	*Methylcellulose* aus alkalilöslicher Cellulose	3,0	1,34	Chloroform	61	4,1
9.	*Methylcellulose* aus Hydrocellulose(Hess)	3,0	1,34	Chloroform	60	4,2
10.	*Methylcellulose* in Faserform, wasserunlöslicher Teil (Hess) .	3,0	1,34	„	59	4,3
11.	*Methylcellulose krystallisiert* (Hess), wasserlöslich	3,0	1,34	„	59	4,3
12.	do.[2])	3,0	1,34	„	60_5	$4,1_5$
13.	*Triacetylcellulose*[3]), hochviscos	2,9	1,42	Methylenchlorid mit 10% Alkohol	40_5	$8,2_5$
14.	*Triacetylcellulose*, mittelviscos	2,9	1,42	„	40	8,3
15.	*Triacetylcellulose* mit $ZnCl_2$ hergestellt . .	2,9	1,42	„	40_5	$8,2_5$
16.	*Triacetylcellulose krystallisiert* (Hess)[4]) .	3,0	1,42	Chloroform	37_5	8,9
17.	do.[2])	3,0	1,42	„	39_5	$8,4_5$

*) Die Nr. der Substanzen beziehen sich auf die Kurven in den Figuren 2—6.

[1]) Aus alkalilöslicher Cellulose.

[2]) Reinstes Präparat in besonders schön ausgebildeten Kryställchen.

[3]) Kontrollversuche, die an Mustern, welche das gestatteten, ausgeführt wurden, zeigten, daß die Zufügung von 10 Proc. Alkohol an Chloroform oder an Methylenchlorid die gefundenen Zahlenwerte nur unbedeutend ändern.

[4]) Mit Tetrachloracethan zum Film gegossen, mehrere Jahre altes Präparat.

Digitized by Google

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Anzahl substit. OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$	Angenommenes spez. Gew.	Lösungsmittel	Oberfläche in Å.-E.² pro verestertes $C_6H_{10}O_5$	Dicke in Å.-E.
18.	*Diacetylcellulose* . . .	2,25	1,35	Chlorof. mit 10% Alkohol	37	8,5
19.	*Diacetylcellulose* . . .	2,25	1,35	Chloroform 10% Alkohol	36	8,7
20.	*Diacetylcellulose*, sehr niedrig viscos . . .	2,25	1,35	„	36_5	8,6
21.	*Diacetylcellulose krystallisiert* (Hess) als Film	2,3	1,37	„	34_5	8,9
22.	*Diacetylcellulose krystallisiert* (Hess), Stäbchenacetat . . .	2,3	1,37	„	35	8,8

zweifelt wird. Dabei ist zu bemerken, daß — eben weil hier sehr reine Präparate vorliegen — die Zahlen für Dicke und Oberfläche um einen kleinen Betrag anders ausfallen könnten als bei den technischen Präparaten, welche, wie gesagt, etwas weniger rein sind. *Es zeigt sich aber sehr gute Übereinstimmung der krystallisierten Cellulosederivaten von Kurt Hess mit den technischen Substanzen*; die Abweichungen von denselben sind nicht größer als die zwischen den einzelnen technischen Substanzen. *Die Spreitungsversuche stehen daher durchaus in Übereinstimmung mit der Auffassung, daß die Hessschen Krystalle echte Cellulosekrystalle sind.*

Die Oberfläche wurde berechnet pro verestertes oder verätherte $C_5H_{10}O_5$. Es liegt im Wesen dieser Methode, daß sie direkt den Polymerisationsgrad (das Molekulargewicht) nicht angibt, sondern bloß die Oberfläche pro Grundkörper. Bei Berechnung der Dicke der Schicht braucht man aber das Molekulargewicht nicht zu kennen. Der etwaige Einfluß von Temperatur und p_H wird in einer folgenden Abhandlung systematisch untersucht, ist aber zu klein, um bei den hier mitgeteilten Versuchen stören zu können.

Digitized by Google

Die folgenden Kurven geben den Zusammenhang zwischen Oberfläche pro Molekül in Å.-E.[1]) und Größe der seitlich komprimierenden Kraft in Dynen pro Zentimeter wieder.

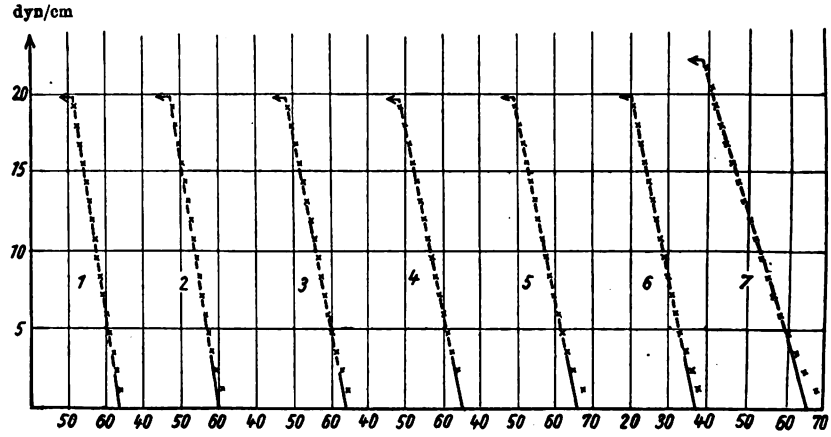


Fig. 2.

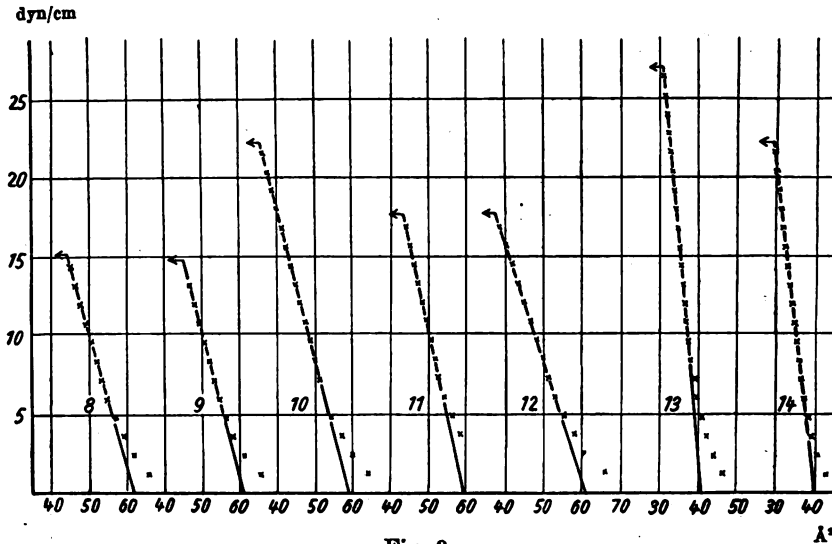


Fig. 3.

[1]) Zwischen den einzelnen krystallisierten Triacetylcellulosen liegen — offenbar wegen einer sekundären Komplikation — größere Abweichungen in den Zahlen vor als sonst bei krystallisierten Cellulosederivate von uns gefunden worden sind. Bei den abweichenden Mustern

Digitized by Google

Es ist wichtig zu bemerken, daß auch in den sonstigen Einzelheiten (Größe der Kompressibilität der Schicht, Druck, bei dem derselbe zusammenbricht, Dicke der Schicht beim Zusammenbruch) die krystallisierten Substanzen von Kurt Hess innerhalb der individuellen Unterschiede mit den technischen Präparaten zusammenfallen.

Ebenso auffällig ist die Tatsache, daß *hoch- und niedrigviscose Präparate sich in gleich dicker Schicht ausbreiten.* Da

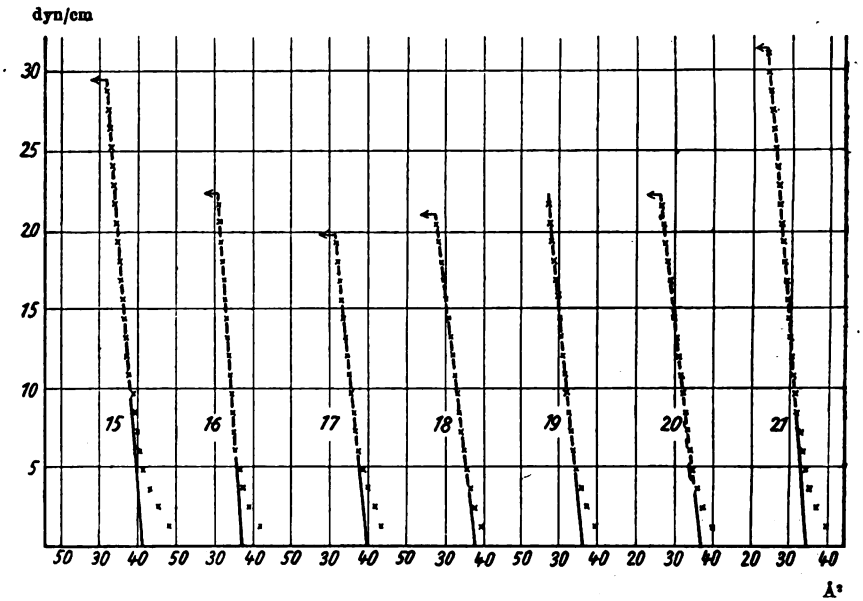


Fig. 4.

die Viscosität der Lösungen allem Anscheine nach ceteris paribus ein Maß für die Größe der Micelle ist und die krystallisierten Präparate von Hess sehr wahrscheinlich kleinere Micelle haben als die technischen Substanzen, ist es besonders bemerkenswert, daß die Schichten in all diesen Fällen annähernd die gleiche Dicke haben. Da 4,6 Å.-E. — wie aus den Röntgenogrammen der flüssigen aliphatischen Ver-

handelte es sich um Präparate, die lange Zeit mit Tetrachlorkohlenstoff aufbewahrt worden waren; dabei scheint eine chemische Umsetzung einzutreten, wie auch andere Erfahrungen lehren!

Digitized by Google

bindungen mit unverzweigter Kohlenstoffkette hervorgeht — die Dicke einer längeren Kohlenwasserstoffkette darstellt[1]) und da nach K. H. Meyer und H. Mark der kleinste Abstand zweier paralleler $C_6H_{10}O_5$-Gruppen in Krystall etwa 3,9 Å.-E. beträgt (die Hälfte des Parameters *h*, welcher den Wert von 7,8 Å.-E. hat[2]), entspricht die gefundene Dicke der von einer bis zwei $C_6H_{10}O_5$-Ketten.

Auffällig könnte auch noch die Tatsache erscheinen, daß die *Dicke der Schicht bei den Diacetaten praktisch gleich groß ist wie bei den Triacetaten.* Sind die Moleküle fadenförmig, und sind in einem Falle bloß zwei Drittel der $C_6H_{10}O_5$-Gruppen jede mit drei Acetylgruppen verestert, im anderen Falle nahezu alle $C_6H_{10}O_5$-Gruppen der Kette, dann ist dieser Befund, der sonst wundern macht, eben dasjenige, was man erwarten sollte.

Unter der Annahme, daß die Moleküle in dichtester Packung in einer homogenen Schicht liegen, darf man den Schluß ziehen, daß *bei der Polymerisierung der Cellulose die $C_6H_{10}O_5$-Gruppen bloß in einer Dimension (höchstens in zwei Dimensionen) aneinandergelagert werden*; aber nicht in drei Dimensionen. Es ist dann die Aneinanderlagerung in einer einzigen Dimension, also zu langen drahtförmigen Molekülen entschieden die wahrscheinlichere, weil die Cellulose eine so auffällige Neigung zeigt zu der Bildung von fadenförmigen Körpern. Die Spreitungsversuche bilden daher anscheinend eine Stütze der Auffassungen von Staudinger, Sponsler und Dore, K. H. Meyer und H. Mark, welche auch K. Hess als Möglichkeit gelten läßt, über die Aneinanderlagerung der Grundkörper zu einem langen drahtförmigen Cellulosemolekül. Über die Frage, ob dabei Haupt- oder Nebenvalenzen die Kettenbildung veranlaßten, kann unsere Methode direkt keine Antwort geben.

---

[1]) Vgl. J. R. Katz, Chemiker-Zeitung **51**, 384 (1927); Zeitschr. f. Physik **45**, 103 (1927) und besonders: Zeitschr. f. angew. Chemie **41**, 337 (1928); C. M. Sogani, Indian Journal of Physics **1**, 570 (1927); G. W. Stewart und Mitarbeiter, Physic. Review **30**, 232 (1927); **30**, 232 (1928); **31**, 174 (1928).

[2]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. **61**, 593 (1928), besonders S. 595 u. 599.

Digitized by Google

4. Weitere Bemerkungen über die Anwendung der Methode bei Zellulosederivaten.

Besonders bemerkenswert bei unseren Versuchen war *die große Avidität, mit der sich die Lösungen aller dieser Cellulosederivate über der Oberfläche ausbreiten.* Während reiner Tetrachlorkohlenstoff sich nicht über Wasser ausbreitet, sondern sich höchstens „fettaugenförmig" auf der Wasseroberfläche verteilt, breiten sich die verdünnten Lösungen der Cellulosederivate in Tetrachlorkohlenstoff intensiv und schnell über die ganze Oberfläche aus (ähnlich wie Tetrachlorkohlenstoff, in dem eine kleine Menge Palmitin- oder Stearinsäure, oder Fett gelöst ist.[1]) Die Cellulosederivate müssen daher eine starke Anziehung zur Oberfläche des Wassers haben. Zu erwähnen ist noch, daß auch die von uns untersuchten wasserlöslichen Trimethylcellulosen sich — infolge einer wahrscheinlich starken Oberflächenaktivität — ebensogut wie die wasserunlöslichen und mit gleichen Zahlenwerten über die Wasseroberfläche ausbreiteten.

Eine besondere Besprechung verlangt der merkwürdige konstante Unterschied zwischen den Alkylcellulosen einerseits, und den Acetylcellulosen andererseits. Es ist bei den erstgenannten die Dicke erheblich kleiner, die Oberfläche erheblich größer als bei den letztgenannten. Dieser Unterschied bleibt bestehen, wenn man die Zahlenwerte der stark komprimierten Schichten vergleicht. Die Größe der Kompressibilität ist nicht so stark verschieden, daß man dieselbe für diesen Unterschied verantwortlich machen könnte. Es liegt nahe anzunehmen, daß evtl. die *Form der Moleküle* in der monomolekularen Schicht verschieden ist. Man könnte sich z. B. vorstellen, daß die Seitenketten bei den Alkylcellulosen ziemlich flach auf der Wasseroberfläche liegen, bei den Acetylcellulosen unter einem Winkel abstehen. Es wird wichtig sein, zu untersuchen, ob noch mehr Tatsachen

[1]) In der vorhergenannten kurzen Mitteilung in den „Naturwissenschaften" steht durch einen Schreibfehler — beim Verkürzen des Aufsatzes entstanden — „Chloroform" statt „Tetrachlorkohlenstoff". Das ist unrichtig; auch reines Chloroform breitet sich bekanntlich gut über Wasser aus.

Digitized by Google

für die Hypothese sprechen, daß diese Moleküle verschiedene Form haben.

Zu bemerken ist, daß in allen diesen Fällen die Kompressibilität nicht so klein ist, wie bei den klassischen Fällen Stearinsäure und Tristearin, bei denen zuerst diese Methode ausgearbeitet worden ist. Die Tatsache, daß dort die langen Moleküle wie Pallisaden parallel unter einem starken Winkel vom Wasser abstehen und eine relativ dicke Schicht (24 Å.-E. bei Stearinsäure) bilden, während hier nur dünne Schichten bestehen (bzw. flach auf dem Wasser liegende Moleküle), könnte gut die Erklärung dieses Unterschiedes geben. Darauf wurde schon bei der Beschreibung der Versuchstechnik hingewiesen. Überdies zeigen Versuche, die wir beide zusammen mit Herrn E. H. Büchner bei niedriger molekularen Substanzen wohlbekannter Struktur (z. B. bei cyklischen Ketonen mit 18—20 Kohlenstoffatomen (Ruzicka) aus-, geführt haben, daß überall, wo nur dünne Schichten auftreten, eine solche größere Kompressibilität auftritt[1]) (indem die Moleküle anscheinend flach oder dachziegelähnlich geordnet auf der Oberfläche liegen).

Die Größe der Kompressibilität (Abnahme der Oberfläche in Prozenten pro dyn pro cm) betrug z. B. im Mittel bei Äthylcellulosen 1,2, bei Methylcellulosen 1,8, bei Triacetylcellulosen 1,0, bei Diacatylcellulosen 1,1. Der Druck in Dynen pro cm, bei dem die Schicht bricht, betrug im Mittel bei Äthylcellulosen 20, bei Methylcellulosen 17, bei Triacetylcellulosen 25, bei Diacetylcellulosen 23. Die Unterschiede zwischen hoch- und niedrigviscosen und krystallisertem Präparate liegen innerhalb der Abweichungen zwischen einzelnen Substanzen einer jeden Gruppe und zeigen nichts Charakteristisches.

Interessant in dieser Beziehung sind nun die Versuche bei Celluloseestern von *höheren* Fettsäuren. Es ist ja bekannt, daß die Säuren C_{10} bis C_{12} sehr dünne Schichten geben, ihrer Länge nach auf der Wasseroberfläche liegen, während die Säuren C_{16} bis C_{18} unter einem starken Winkel von der Wasseroberfläche abstehen.[2]) Ähnlich zu deutende Unterschiede findet man bei den Triglyceriden dieser Säuren. Glycerin-tricaprylat und -trilaurat haben eine große Ober-

[1]) Über diese Versuche wird später berichtet werden.

[2]) Vgl. z. B. F. Grendel, a. a. O.

Digitized by Google

fläche und eine starke Kompressibilität. Glycerintristearat hat eine kleine Oberfläche (bloß 3mal die Oberfläche eines Stearinsäuremoleküls, also bloß 63 Å.-E.) und die Kompressibilität ist sehr klein, kleiner als 0,4.

Die folgenden Zahlen mögen dies erläutern:

Tabelle 2.

Nr.	Substanz	Anzahl subst. OH-Gruppen pro $C_6H_{10}O_5$	Angenommenes spez. Gewicht	Lösungsmittel	Oberfläche in Å.-E.² pro veresterte $C_6H_{10}O_5$	Dicke in Å.-E.	Kompressibilität	Kraft bei Bruch
23.	Cellulosetripropionat	2,9	1,28	Chloroform	43_5	9,5	0,8	27
24.	Cellulosetrilaurat	3,0	0,953	Benzol	107_5	11,4	1,7	15
25.	Cellulosetristearat (Karrer[1])	3,0	1,03	Benzol	69	22,2	0,26	46

Besonders bemerkenswert an diesen Zahlen sind die Werte, welche wir für Tristearylcellulose (Karrer) gefunden haben. Dieselben haben praktisch den gleichen Wert wie bei dem Fett Tristearin (63). Die Kompressibiltät ist — wie dort — klein (kleiner als 0,4). Die Oberfläche entspricht, ähnlich wie bei Tristearat, der Oberfläche dreier Stearinsäuremoleküle und dieselben stehen dort sehr wahrscheinlich unter einem großen Winkel von der Oberfläche ab. Glycerintrilaurat hat bei Zimmertemperatur die Oberfläche von 87 Å.-E., während die Kompressibilität 1,8 beträgt.[2]) Diese genaue Übereinstimmung von den Tristearaten von Glycerin und von Cellulose bildet nur eine gute Bestätigung der Auffassung, daß auch das Cellulosetristearat eine echte monomolekulare Schicht auf Wasser bildet. Denn eben das Glycerintristearat ist ein klassisches Beispiel der monomolekularen Schichtenbildung. Und alle Gründe, die wir haben, um anzunehmen, daß dort eine monomolekulare Schicht besteht, gelten ebenso

[1]) P. Karrer u. Z. Zega, Helv. 5, 862 (1922); 6, 822 (1923).
[2]) F. Grendel, Diss. Leiden, 1927, S. 33.

Digitized by Google

beim Cellulosetristearat.[1]) In der gleichen Richtung liegt übrigens die Erfahrung, daß Cellulosederivate bei der Spreitung außerordentlich genau die gleichen Zahlen extrapoliert auf den Druck Null ergeben, wenn man den Versuch mehrfach unter genau gleichen Umständen wiederholt.

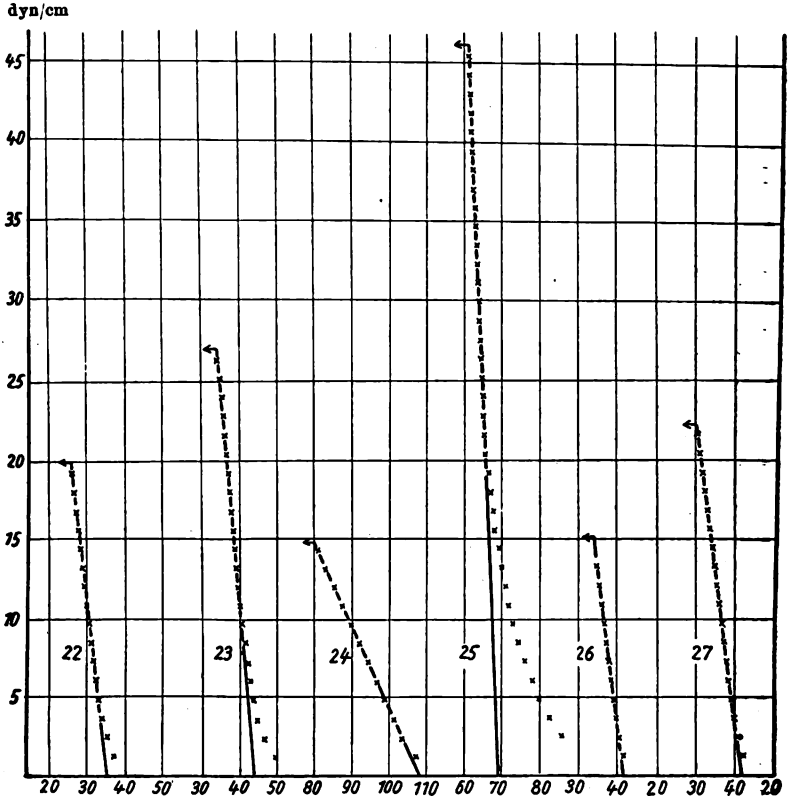


Fig. 5.

Als Beispiele geben wir zwei vollständige Tabellen, jede aus drei Versuchen bestehend, wieder; jedes Mal wurde 0,1 ccm gespreitet.

[1]) Besonders zu bemerken ist auch die besonders kleine Kompressibilität beim Cellulosetristearat. Daß das Cellulosetristearat ebenso wie das Glycerintristearat eine besonders kleine Kompressibilität aufweist, spricht gleichfalls stark für das Bestehen einer wirklich monomolekularen Schicht bei Cellulosetristerat, daher indirekt auch bei den anderen Celluloseestern.

Digitized by Google

In einem Fall handelt es sich um eine Triäthylcellulose (2,5), im anderen Fall um eine Triacetylcellulose (2,9). Die ganz genaue Übereinstimmung bei Wiederholung der Versuche stützt stark, ebenso wie die große Avidität, mit der die Lösung sich über der ganzen Oberfläche ausbreitet, die Auffassung, daß die ganze Oberfläche wirklich mit Cellulosemolekülen bedeckt ist. Deswegen scheint es uns der Mühe wert, die beiden Tabellen abzudrucken. Freilich ließ sich eine so gute Übereinstimmung nur erhalten, wenn der gleiche langdauernde eingeübte Experimentator die Spreitungen der gleichen Lösung sofort nacheinander auf dem gleichen Wasser wiederholte. Sonst waren die Abweichungen größer, aber die Übereinstimmung blieb sehr befriedigend.

Tabelle 3.

Kraft in Dynen/cm	Triäthylcellulose			Triacetylcellulose		
	Oberfläche in Å² Versuch			Oberfläche in Å² Versuch		
	I	II	III	I	II	III
1,2	67,6	67,3	67,4	42,5	42,6	42,6
2,4	64,7	64,5	64,6	40,3	40,5	40,4
3,6	63,3	63,2	63,2	38,7	38,8	38,7
4,8	62,0	61,9	61,9	37,8	37,8	37,8
6,0	61,0	60,8	60,9	37,0	36,9	36,9
7,2	59,8	59,7	59,7	36,2	36,2	36,2
8,4	58,7	58,6	58,6	35,7	35,7	35,7
9,6	57,6	57,5	57,4	35,1	35,1	35,0
10,8	56,5	56,5	56,5	34,5	34,4	34,3
12,0	55,5	55,4	55,5	33,9	33,8	33,7
13,2	54,6	54,4	54,5	33,4	33,2	33,2
14,4	53,5	53,5	53,5	32,9	32,7	32,7
15,6	52,6	52,4	52,4	32,3	32,2	32,2
16,8	51,6	51,5	51,5	31,8	31,7	31,7
18,0	50,5	50,6	50,5	31,2	31,1	31,1
19,2	49,5	49,5	49,4	30,6	30,5	30,6
20,4	—	—	—	30,1	30,0	30,1
21,6	—	—	—	29,5	29,5	29,5
22,8	—	—	—	—	—	—
24,0	—	—	—	—	—	—

Die Reversibilität ist eine fast vollkommene — wenn man den Versuch kurz *vor* dem Zusammenbruch unterbricht, dann entspannt auf einen Druck unter 1 Dyn, und schließlich den Druck wiederum erhöht.

Auch weitere Kontrollversuche, die bei einer Anzahl der von uns untersuchten Substanzen durchgeführt wurden, stützen alle die Auffassung, daß diese dünnen Schichten von Cellulosederivaten echte monomolekulare Schichten sind. Wird z. B. einmal 0,1 ccm gespreitet zu

Digitized by Google

Tabelle 4.

Kraft in Dynen/cm	Triäthylcellulose			Triacetylcellulose		
	Oberfläche in Å² Versuch			Oberfläche in Å² Versuch		
	I	II	III	I	II	III
1,2	—	67,1	67,1	—	42,5	42,6
2,4	—	64,5	64,4	—	40,5	40,3
3,6	—	63,2	63,1	—	38,8	38,7
4,8	—	—	61,9	—	—	—

einer dünnen Schicht, welche bei 1,2 Dyn pro cm 30—35 cm Länge hat, so wird eine annähernd gleich große Schicht erhalten, wenn man 0,5 ccm einer fünffach verdünnten Lösung verwendet; in dem Kurventeil, in dem die Kurve praktisch eine gerade Linie ist — nur dieser Kurventeil ist für alle in diesem Aufsatz mitgeteilten Zahlen bestimmend — findet man annähernd die gleichen Zahlen. Spreitet man von einer gleichen Lösung steigende Mengen, welche ungefähr 10, 15, 20, 30 cm Länge des Troges bedecken, und untersucht man bei den Drucken, bei denen die Kompressibilitätskurve annähernd eine gerade Linie ist, so ist die Oberfläche der gespreiteten Menge Substanz ungefähr proportional. Die kleinen Abweichungen bei niedrigen Drucken (1,2—5,0 Dyn), welche für unsere Berechnungen auf den Druck Null eigentlich nicht tangiert werden, weisen, soweit sie nicht Versuchsfehlern entsprechen (wie Eigenspreitung des Benzols, Einfluß der Luftströmchen usw.), entweder auf eine noch ungenügend dichte Packung hin, oder darauf, daß die monomolekularen Filme der Cellulosederivate eigene Form (bzw. Tendenz zu einer solchen) haben. Die Untersuchung wird fortgeführt, um die kleinen Abweichungen näher klarzustellen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen lassen sie sich aus den Versuchsfehlern genügend erklären.

Die hier angeführten Tatsachen sind nun die gleichen, auf Grund derer seinerzeit auf die Existenz monomolekularer Schichten bei höheren Fettsäuren und deren Fette geschlossen wurde. Auch stehen die gefundenen Dicken in guter Übereinstimmung mit den Zahlen, welche die Röntgenspektrographie für die Dicke des Cellulosescheibchens ergibt (etwa 3,9 Å.-E. für die Dicke des Glykosanscheibchens im Cellulosemolekül).[1]) In der monomolekularen Schicht liegt das

[1]) Nach den ersten Rechnungen von K. H. Meyer und H. Mark, bei denen freilich noch einige Äquatorialinterferenzen nicht in der quadratischen Form hereinpassen.

Digitized by Google

Scheibchen wohl schief zur Oberfläche, da an der einen Seite zwei, an der anderen Seite eine Hydroxylgruppe liegen.

Sollte die Auffassung richtig sein, daß die Cellulosemoleküle bzw. deren Glukosangrundkörper in den anscheinend monomolekularen Schichten eine typische Lage zur Oberfläche haben, so wäre zu erwarten, daß in dickeren Schichten, wegen der richtenden Wirkung der Oberfläche, gleichfalls typische Orientierung der Moleküle nachzuweisen sind. Bei Fettsäuren konnten bekanntlich Müller und Shearer röntgenspektrographisch den Nachweis bringen, daß 0,1 mm dicke Schichten, welche auf einer Glasoberfläche entstanden sind, mutatis mutandis, eine ähnliche Orientierung der Moleküle besitzen, wie Devaux und Langmuir sie in der Oberflächenschicht angenommen haben. Tatsächlich weisen nun dünn gezogene Filme von Cellulose und ihren Derivaten röntgenspektrographisch in den von uns untersuchten Fällen eine typische Orientierung der Moleküle in der Richtung senkrecht zum Film auf, welche auch dort in ausgeprägter Weise besteht, wo in der Flächenrichtung keine starke Vorzugsrichtung besteht.[1]) Wir kommen auf diese Tatsache, welche die Annahme echter monomolekularer Schichten von Cellulosederivaten wiederum stützt, in einer folgenden Abhandlung ausführlich zurück.

Auf Grund aller hier angeführten Tatsachen glauben wir, daß das zur Zeit vorhandene Tatsachenmaterial zum Schluß führt, daß die oben beschriebenen sehr dünnen Cellulosefilme sehr wahrscheinlich echte monomolekulare Schichten sind.[2])

5. Derivate von anderen Polysacchariden.

Es standen uns die Acetate von *Stärke*, *Inulin*, *Lichenin und Glykogen* zur Verfügung, und zwar in verschiedenen Mustern, welche uns bereitwilligst von den Forschern, welche

[1]) Dabei tritt ein Diagramm mit anderen Intensität auf als das bekannte Faserdiagramm der Cellulose; letztgenanntes wird immer dann gefunden, wenn die fadenförmigen bzw. kettenförmigen Moleküle der Cellulose parallel liegen und senkrecht zur Richtung der Parallelität durchstrahlt werden.

[2]) Weitere Versuche zur Prüfung dieser Annahme mit anderen Untersuchungsmethoden sind in Bearbeitung.

Digitized by Google

diese Präparate dargestellt hatten und diese Gebiete bearbeiten, überlassen worden waren. Dabei wurden im allgemeinen die gleichen Werte für Oberfläche und Dicke wie bei den Triacetaten von Cellulose gefunden. Nur in einem Fall — beim Glykogenacetat — wurde, *und zwar bei allen drei Präparaten*, die doppelte Dicke, und die halbe Oberfläche gefunden. Daß das abweichende Ergebnis bei allen drei Präparaten (zwei verschiedene von Hess, eins von Pringsheim) übereinstimmend gefunden wurde, legt die Auffassung nahe, daß wir hier mit einer charakteristischen Eigenschaft des Glykogenacetats zu tun haben. Eine Lösung von Glykogenacetat, welche drei Wochen gestanden hatte, gab die gleichen Werte wie gleich nach der Auflösung.

Tabelle 5,

Nr.	Substanz	Anzahl subst. OH-Gruppen $C_6H_{10}O_5$ angenommen zu	Lösungsmittel	Oberfläche von veresterten $C_6H_{10}O_5$ in Å.-E.^{2}	Dicke in Å.-E.
26.	Stärkeacetat (Karrer)	3,0	Chloroform	41_5	$8,1_5$
27.	Stärkeacetat (Amylose) (Pringsheim) . . .	3,0	„	41_5	8,1
28.	Inulinacetat (Hess) .	3,0	„	38	8,8
29.	Inulinacetat (Pringsheim)	3,0	„	38_5	8,7
30.	Licheninacetat (Hess)	3,0	„	42_5	8,0
31.	Glykogenacetat (Hess)	3,0	„	22	15,4
32.	do.	3,0	„	23_5	14,5
33.	Glykogenacetat (Pringsheim) . . .	3,0	„	21	15,7

Das spezifische Gewicht wurde zu 1,42, dem Wert von Cellulose-triacetat angenommen. Die Mengen der Acetate, die uns zur Verfügung standen, reichten nicht zur Bestimmung der Dichte aus. Die dadurch auftretende Unsicherheit kann aber das Resultat nicht wesentlich ändern. Benzylstärke gab eine Schicht von nicht mehr als 12 Å.-E. Dicke (aus Benzol).

Man findet daher mit Ausnahme der Komplikation beim Glykogenacetat *bei den anderen Polysacchariden dasselbe Ergebnis wie bei den Cellulosederivaten: das Molekül ist bloß*

Digitized by Google

1 bis 2 Kohlenwasserstoffketten dick, falls *echte monomolekulare Schichten vorliegen*. Daß die Zahlen so gut mit denen der Celluloseacetate übereinstimmen, bildet noch ein Argument für die Annahme, daß wirkliche monomolekulare Schichten vorliegen. Denn welcher Zufall könnte es sonst bedingen, daß immer diese gleiche Dicke bei den Acetaten auftritt?

Die Werte für die Kompressibilität und die Kraft beim Bruch wechseln wiederum etwas bei dem Präparat. Die Kompressibilität betrug im Mittel $1{,}2_5$, die Kraft beim Bruch im Mittel 18,5 dynen pro Zentimeter. Diese Werte kommen denen der Cellulose recht nahe.

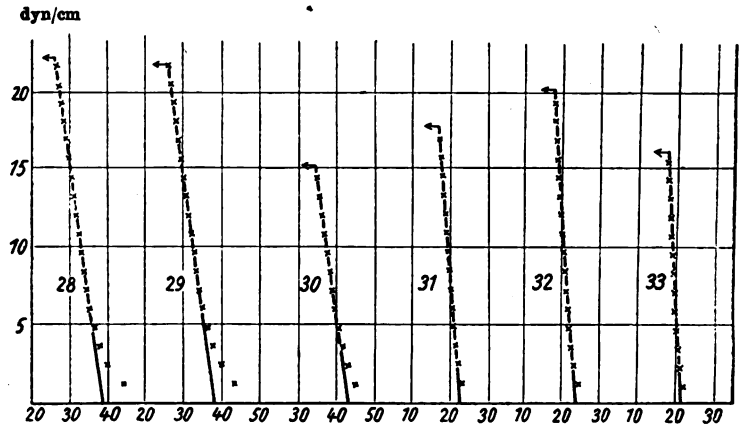


Fig. 6.

6. Läßt sich aus diesen Versuchen etwas ableiten für die Form der Micelle in Lösungen von Polysacchariden?

Bisher haben wir nur über die Form und Größe der Moleküle gesprochen. Wir möchten jetzt noch kurz die Frage diskutieren, ob sich aus unseren Versuchen auch schließen läßt, daß auch die *Micelle* in den verdünnten Lösungen bloß ein Molekül dick sind, also faden- evtl. blättchenförmig sind.

Die überraschende Tatsache, daß die Dicke monomolekularer Schichten bei den hochviscosen, den niedrigviscosen und den Hessschen Cellulosepräparaten so weitgehend übereinstimmt, bedeutet dann wahrscheinlich, *daß auch die Micelle dieser Substanzen bloß eine, eventuell zwei Kohlenwasserstoff-*

Digitized by Google

ketten dick sind, was der bisherigen Vorstellung widersprechen würde. Entwickeln wir diese Möglichkeit.

Jedenfalls läßt sich über die Form der Cellulosemicelle noch etwas näheres mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, nämlich, daß dieselben aller Wahrscheinlichkeit nach längliche Form haben; denn alle diese Cellulosederivate geben, soweit deren Lösungen zu Kunstseiden verspinnbar sind, starke Parallelisierung der Micelle, was sich röntgenspektrographisch durch das Auftreten eines Faserdiagramms bei unter Spannung gesponnener Kunstseiden nachweisen läßt. Und, wenn sie sich zu Filmen gießen lassen, geben diese Filme nach der Dehnung annähernd ein Faserdiagramm. Nur längliche Elemente können sich in dieser Weise durch Zug parallelisieren.

Es bleiben dann zwei Auffassungen möglich: *entweder die Micelle sind längliche Blättchen* aus parallelen langen Molekülen zusammengesetzt, *in der einen Richtung bloß eine bis zwei Kohlenwasserstoffketten dick*; oder *es gibt überhaupt keine Micelle in Celluloselösungen*, sondern die Cellulosen sind *molekular-dispers* verteilt.

Cellulosederivate haben aber bekanntlich etwas so Individuelles, daß anderseits entscheidend micellardisperse Lösungen vorliegen. Dann wäre mit der *Möglichkeit* zu rechnen, daß im kurzen Moment der Spreitung die Oberflächenkräfte die Micelle zu Einzelmolekülen auseinander reißen würden. Verschwindet ja schon durch starke Quellung das Krystalldiagramm solcher Substanzen, so daß die Moleküle des Quellungsmittels zwischen den einzelnen Cellulosemoleküle eindringen muß (J. R. Katz, Ergebn. d. Ex. Naturw. **4**, 196, 1929). Aber ein solches Auseinanderfallen stäbchenförmiger Micellen zu fädenförmigen Einzelmolekülen ist zur Zeit zu wenig belegt als daß wir sie jetzt schon annehmen könnten. Auch über diesen Punkt werden die Versuche weitergeführt.

Die Auffassung, daß hochmolekulare Substanzen molekulardispers in ihren wäßrigen Lösungen verteilt sein können, hat sich in den letzten Jahren mehr und mehr durchgesetzt. Bei den Eiweißkörpern wird diese Auffassung jetzt ziemlich allgemein angenommen, im besonderen nach den schönen Ver-

Digitized by Google

suchen The Svedbergs mit der Ultrazentrifuge. Bei den Polymerisaten haben die schönen Arbeiten H. Staudingers diese Auffassung mehr und mehr durchgesetzt; je länger das Molekül, um so viscoser ceteris paribus die Lösung. Jahrelang hat man dieser Auffassung Staudingers, nach welcher die polymerisierten Moleküle lange drahtförmige Gebilde mit zahlreichen Seitenketten sind und ihre Lösungen molekulardispers sind, die größte Skepsis entgegen gebracht; jetzt wird sie immer mehr als richtig erkannt.

Durch die gleichen Theorien würde bei den Cellulosederivaten mit einem Male die von der Technik immer vertretene Ansicht, daß die Cellulosen ceteris paribus um so höher polymerisiert sind, je viscoser ihre Lösungen sind, zu einem einfachen Bilde zusammengefaßt werden können: *je länger die fadenförmigen Moleküle, um so höher polymerisiert die Cellulose, um so größer die Viscosität der konzentrierten Lösungen, um so größer die Festigkeit der aus diesen Lösungen hergestellten Kunstseiden und Filme.*

Mit Interesse dürfen wir abwarten, inwieweit diese Auffassung sich bei den Cellulosederivaten bestätigen wird. Weitere Versuche nach anderen Untersuchungsmethoden werden notwendig sein, bevor man dieselbe als bewiesen halten kann. Unsere Spreitungsversuche können diese Frage bloß stellen und ein Argument für die genannte Auffassung liefern.[1])

Jedenfalls erweist sich die Ausbreitung von hochmolekularen Substanzen zu sehr dünnen Schichten auf einer Wasseroberfläche bei den Polysacchariden als eine interessante Untersuchungsmethode. Ihre Anwendung auf andere hochmolekulare Substanzen wird in folgenden Mitteilungen gegeben werden.

Am Schlusse möchten wir den Herren K. Hess, H. Pringsheim und P. Karrer unseren herzlichsten Dank aussprechen für die uns beweitwilligst überlassenen Präparate.

[1]) Die gleiche Auffassung — molekulardisperse Verteilung der Nitrocellulosen in verdünnten Lösungen — ist auf Grund von Messungen nach Barger-Rast, in den letzten Jahren durch eine Reihe von Darmstädter Doktorarbeiten, welche unter Führung von E. Berl ausgeführt worden sind, mehr und mehr gestützt worden.

Digitized by Google

Über den photochemischen und oxydativen Abbau von Carbonylen;

von *Hans Reihlen*, *A. Gruhl* und *G. v. Hessling*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 19. April 1929.)

Unsere Untersuchungen über Carbonyle verfolgen den Zweck, zu zeigen, daß diese Körper nur formal als Additionsverbindungen von Kohlenoxyd an polar nullwertige Metallatome erscheinen, tatsächlich aber innere Komplexsalze von Metall-„Ionen" oder besser gesagt -„Atomrümpfen" mit den Anionen von Pseudosäuren der allgemeinen Zusammensetzung $H_x(CO)_y$ darstellen.

Selbstverständlich kann ein Teil des Kohlenoxyds in diesen Verbindungen trotzdem nur durch Nebenvalenzen gebunden sein, ganz wie bei jedem Polyhalogenid ein Teil des Halogens durch Haupt-, ein anderer durch Nebenvalenzen gebunden ist.

Bildung und Zerfall eines Carbonyls nach (1) entsprechen unseres Erachtens nicht denen eines Ammoniakats (2), sondern denen eines Edelmetallhalogenids, etwa $AuBr_3$ (3) oder — wenigstens was den Zerfall anbetrifft — noch mehr denen eines Azids (4).

(1) $\quad Me + x\,CO \rightleftarrows Me(CO)_x,$

(2) $\quad MeCl_2 + x\,NH_3 \rightleftarrows [Me(NH_3)_x]Cl_2,$

(3) $\quad Me + x\,Hal_2 \rightleftarrows [MeHal_{2x}],$

(4) $\quad Me + x\,N_2 \rightleftarrows Me(N_3)_{\frac{2}{3}x}.$

Wir brauchen uns nur vorzustellen, von der Stickstoff-Wasserstoffsäure seien lediglich einige Schwermetallsalze bekannt und diese seien im Wasser nicht oder nur unter Zersetzung löslich, so daß die Frage, ob Elektrolyt oder Nichtelektrolyt nicht entschieden werden kann, so würde man Azide und Carbonyle wahrscheinlich ein und derselben Körperklasse zuzählen.

So fassen wir das uns besonders interessierende Eisennonacarbonyl als I auf,

I. $Fe_2(C_3O_3)_3$. II. $HO{-}C{\equiv}C{-}C(O)OH$. III. $[(NO)_2FeSC_2H_5]_2$.

Digitized by Google

und haben für die Pseudosäure $H_2C_3O_3$ verschiedene Formeln mit zwei- und vierwertigen Kohlenstoffatomen diskutiert[1]), z. B. die einer Acetylen-oxy-carbonsäure II.

Diese Formeln direkt, etwa durch Reduktion zu beweisen, dürfte fast unmöglich sein, weil die Carbonyle gegen manche Reagenzien, z. B. starke Säuren, vollkommen indifferent erscheinen, von anderen aber sofort quantitativ zu Kohlenoxyd und Metall abgebaut werden. Es bleibt deshalb nichts übrig, als die Beweisführung auf einem Umweg zu versuchen und auf dem Weg der Analogie zwischen Stickoxyd- und Kohlenoxydverbindungen weiter zu kommen.

Bekanntlich haben A. Werner und P. Karrer[2]) schon vor längerer Zeit gezeigt, daß die NO-Gruppe in Komplexsalzen sowohl als Neutralteil wie als Säurerest auftreten kann. Ersteres wurde schon lange angenommen, letzteres ist ohne weiteres wahrscheinlich, weil der Gedanke, daß das Stickoxyd immer nur als Neutralteil auftreten kann, die höchst unwahrscheinliche Forderung enthält, daß die untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$ überhaupt keine Komplexsalze bilden könne.

Zusammen mit A. v. Fridolsheim konnte ich nun zeigen, daß in der von K. A. Hofmann und Wiede[3]) entdeckten Verbindung III das Eisen dreiwertig, das Stickoxyd also in seiner negativ einwertigen Form vorliegt, eine Vorstellung, die durch Untersuchungen von Cambi und Clerici[4]) gestützt wurde.

Manchot und Gall vertreten dagegen die Ansicht, daß das Stickoxyd in allen Verbindungen als Neutralteil gebunden, das Eisen deshalb hier positiv einwertig sein müsse. Ich sah mich deshalb veranlaßt, auf experimentelle Irrtümer in diesen Arbeiten und vor allem darauf hinzuweisen, daß der von den Genannten eingeschlagene Weg grundsätzlich nicht zu einer Entscheidung der Wertigkeitsfrage führen kann.[5])

Es erscheint mir zwecklos, den ganzen Fragenkomplex hier nochmals aufzurollen, aber wünschenswert, ausdrücklich darauf hinzuweisen,

---

[1]) A. **465**, 91 (1928). [2]) Helv. Chim. **1**, 59 (1918).
[3]) Z. anorg. Chem. **9**, 300 (1895).
[4]) Atti [6] **6**, 448 (1927); C. **1928**, I. 1516.
[5]) A. **465**, 72 (1928).

Digitized by Google

daß Manchot und Gall in ihrem „Schlußwort“[1]) verschiedene meiner Sätze in tendenziöser Weise entstellt haben.

Ich habe dargelegt, daß die von Manchot und Gall in den in Frage stehenden Versuchen beobachtete Bildung von Nitrosylmercaptid auf mangelhaften Sauerstoffausschluß bei der Darstellung und Nitrosierung des Eisenmercaptids zurückzuführen ist und mit der Hauptreaktion nichts zu tun hat.

Ferner habe ich geschrieben: „Der eleganteste Weg, um die übrigen Reaktionsprodukte (gemeint ist vor allem das Diäthyldisulfid, dessen Bildung Manchot und Gall vollkommen übersehen haben) quantitativ aufzuarbeiten, besteht in einer fraktionierten Destillation in einer geschlossenen Apparatur nach A. Stock . . . ..“

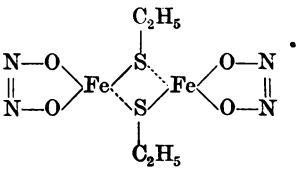
Und schließlich bildet den Abschluß meiner Untersuchungen über Stickoxydverbindungen folgender Satz: „Soweit über die Stickoxydverbindungen, deren experimentelle Bearbeitung wir unternommen haben, um Grundlagen für die Erforschung der Carbonyle und damit der Kohlenoxydreduktion zu schaffen.“ Manchot ließ den Hauptsatz weg, fügte vor „Grundlagen“ den Artikel „die“ ein, der dem ganzen Satz ein anderes Gesicht gibt, und kombinierte den so veränderten Nachsatz mit meinem 8 Seiten später entwickelten Versuch, Carbonyle durch Strukturformeln wiederzugeben. Man vergleiche ferner, was Manchot aus den beiden andern Sätzen gemacht hat.

Zusammen mit v. Friedolsheim und Oswald[2]) war mir der Nachweis gelungen, daß bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf basisches Eisen-II-mercaptid in allerdings ziemlich schlechter Ausbeute die Verbindung IV entsteht.

Wir zeigten damals, daß das Bis-mercapto-eisen-tricarbonyl nach Entstehungsart und Verhalten ein Analogon zu der eingangs erwähnten Stickoxydverbindung III bildet.

IV. $[Fe(CO)_3SC_2H_5]_2$.

V.



Die Analogie tritt in folgenden Erscheinungen zutage:

Beide Körper sind, wie kryoskopische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln beweisen, bimolekular gebaut, beide sind intensiv gefärbt und haben fast den gleichen auffällig niederen Schmelzpunkt (die NO-Verbindung 78°, die CO-Verbindung 75,5°)[3]), sie sind völlig unlöslich

[1]) A. **465**, 304 (1928). [2]) A. **465**, 84 (1928).

[3]) In der ersten Arbeit wurde 68° nach vorherigem Sintern angegeben.

Digitized by Google

in Wasser und sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, die Lösungen alkaliempfindlich, die reinen trockenen Körper dagegen auffällig beständig, selbst gegen starke Mineralsäuren, und zeigen, was wichtig ist, keinerlei Neigung zu spontaner Autoxydation. Die Kohlenoxydverbindung ist beständiger als die Stickoxydverbindung und zersetzt sich selbst beim Kochen mit starker wäßrig-alkoholischer Salzsäure nur langsam. Außerdem ist sie durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen, besonders aus Petroläther, ausgezeichnet. Einmal erhielten wir eine prachtvoll ausgebildete rhombische Platte von 32 mm Seitenlänge aus nur 20 ccm Lösungsmittel. Wir waren also wohl berechtigt, die beiden Körper als chemisch nahe verwandt zu betrachten. Da aber für die Stickoxydverbindung bewiesen werden konnte, daß das Eisen darin nicht ein-, sondern dreiwertig, und somit das Stickoxyd nicht einfach als Neutralteil durch Nebenvalenzen, sondern als Acido-Gruppe durch Hauptvalenzen gebunden sein muß, war man gezwungen, entweder die Analogie der beiden Stick- und Kohlenoxydverbindungen als Zufall zu betrachten oder aber für das Kohlenoxyd in der in Rede stehenden Verbindung ebenfalls die Annahme der Bindung durch Hauptvalenz zu machen. Hier ergab sich aber eine Schwierigkeit. Während die Stickoxydverbindung zwanglos als inneres Komplexsalz V der cis-Form der untersalpetrigen Säure betrachtet werden konnte, indem die NO-Gruppen paarweise zusammengefaßt wurden, führt die Zusammenfassung von je drei CO-Gruppen zu einem zweibasischen Säure- bzw. Pseudosäurerest zu Atomgruppen, die bisher nicht beobachtet wurden. Auf die damit zusammenhängenden eingehend diskutierten Fragen[1]) braucht nicht nochmals eingegangen zu werden, wichtig ist hier nur folgendes:

Wir gingen von der Annahme aus, daß im Bis-mercaptoeisen-tricarbonyl und im Eisennonacarbonyl je drei CO-Moleküle zu der in beiden Verbindungen gleich konstituierten C_3O_3-Gruppe zusammenzufassen seien. Wir schreiben deshalb die Mercaptanverbindung als VI, das Eisennonacarbonyl als VII. Die Mercaptanverbindung erscheint so als Substitutionsprodukt des Nonacarbonyls, in dem eine C_3O_3-Gruppe durch die beiden negativ einwertigen Mercaptanreste ersetzt wurde.

VI. $[Fe_2(C_3O_3)_2(SC_2H_5)_2]$. VII. $[Fe_2(C_3O_3)_3]$.

Das Ziel unserer Untersuchung war, diesen zunächst nur angenommenen Zusammenhang zwischen dem Bismercaptocarbonyl und dem Eisennonacarbonyl experimentell sicherzustellen und damit den Kreis unserer Beweisführung zu schließen. Das ist vollständig gelungen. Zwar reagiert Mer-

[1]) A. **465**, 89ff. (1928).

Digitized by Google

captan mit Eisenpenta- und -nonacarbonyl bei Zimmertemperatur im Dunkeln praktisch nicht, dagegen reagiert ein Gemisch von verhältnismäßig viel Eisenpentacarbonyl mit wenig Mercaptan (der Carbonylüberschuß ist notwendig, um den Siedepunkt des Gemischs hinaufzudrücken) bei 60° langsam unter Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und dem Bis-eisen-mercapto-tricarbonyl. 30—50-mal schneller reagiert das Gemisch jedoch, wenn man es in einem Quarzkolben intensiv mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Es ist unter diesen Bedingungen möglich, die Reaktion bei tiefen Temperaturen mit befriedigender Geschwindigkeit durchzuführen, so daß man als Lösungs- und Verdünnungsmittel einen beliebig großen Überschuß von Mercaptan verwenden kann. Für die quantitative Durchführung der Reaktion war das wichtig, weil so unerwünschte Nebenreaktionen und Überhitzungserscheinungen vermieden werden. Ein Gemisch von 1 Vol. Eisenpentacarbonyl und 5 Vol. Mercaptan, das bei etwa 38° siedet, reagierte im Quecksilberdampflicht quantitativ nach der Gleichung (5):

(5) $$2\,Fe(CO)_5 + 2\,HSC_2H_5 = Fe_2(CO)_6(SC_2H_5)_2 + 4\,CO + H_2,$$

vorausgesetzt, daß man die Reaktion unterbricht, wenn etwa $^2/_3$ des Pentacarbonyls umgesetzt sind. Die Unterbrechung ist notwendig, weil das Mercaptocarbonyl seinerseits in Mercaptan nicht völlig lichtbeständig ist und weiter zersetzt wird, anscheinend bis zum Eisen-II-mercaptid. Diese Sekundärreaktion verläuft aber im Vergleich zur Primärreaktion so langsam, daß sie unter den angegebenen Versuchsbedingungen noch nicht meßbar wird, denn das Verhältnis CO : H_2 wurde innerhalb der analytischen Fehlergrenzen stets genau wie 4 : 1 gefunden.

Über den Reaktionsmechanismus läßt sich folgendes sagen: Zunächst wird das Pentacarbonyl in normaler Weise nach Gleichung (6) zu Nonacarbonyl abgebaut, das dann nach Gleichung (7)

(6) $$2\,Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$$

(7) $$Fe_2(CO)_9 + 2\,HSC_2H_5 = Fe_2(CO)_6(SC_2H_5)_2 + 3\,CO + H_2$$

mit dem Mercaptan weiter reagiert.

Digitized by Google

Um den Verlauf der Reaktion über Gleichung (6) zu beweisen, braucht man nur die untere Hälfte des Reaktionsgefäßes vor Licht zu schützen. Nach kurzer Zeit sammeln sich dann die charakteristisch schweren metallisch glänzenden Kryställchen des Nonacarbonyls, die in der belichteten oberen Hälfte des Gefäßes entstanden waren, auf dem lichtgeschützten Boden des Gefäßes an. Sie lösen sich unter Bildung des Mercaptocarbonyls wieder auf (7), wenn der Lichtschutz entfernt wird.[1]) Das Di-mercapto-hexa-carbonyl erscheint somit als Derivat des Nonacarbonyls, in dem drei CO-Gruppen durch zwei einbasische Säurereste ersetzt wurden. Wie aber sollen wir uns den Mechanismus der Reaktion vorstellen?

(8) $$Fe_2^0(CO)_9 + 2HSC_2H_5 = Fe_2^{II}(CO)_9(SC_2H_5)_2 + H_2.$$

Gleichung (8) als Primärreaktion (und CO-Entwicklung als Sekundärreaktion) würde eine Oxydation des Eisens durch die Wasserstoffionen des Mercaptans bedeuten und trifft sicher nicht zu, denn es ist charakteristisch für alle (nicht substituierten) Schwermetallcarbonyle, daß sie mit Wasserstoffionen nicht reagieren.

Die Annahme der umgekehrten Reihenfolge, zuerst Kohlenoxydabspaltung und dann Wasserstoffionenentladung nach (9)

(9) $$Fe_2(CO)_9 \longrightarrow Fe_2(CO)_6 + 3CO \xrightarrow{2HSC_2H_5} Fe_2(CO)_6(SC_2H_5)_2 + H_2$$

verschiebt das Problem nur insofern, als ein $Fe_2(CO)_6$ unbekannt ist und deshalb die Möglichkeit einer Wasserstoffionenentladung nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden kann. Sie wird sehr unwahrscheinlich gemacht, wenn man den Einfluß der Temperatur auf die Reaktion berücksichtigt. Arbeitet man nämlich statt oberhalb 35° bei 3—5° — noch tiefer zu gehen ist uns bisher nicht gelungen, doch sollen die Versuche unter Verwendung einer wassergekühlten Quecksilberdampflampe in dieser Richtung fortgesetzt werden —, so wird die Gesamtgasentwicklung in bezug auf das gebildete Mer-

[1]) Natürlich kann man direkt vom Nonacarbonyl ausgehen, es ist aber unbequem, weil dieser Körper in reinem Zustand pyrophor und deshalb schwer zu handhaben ist.

Digitized by Google

captocarbonyl kleiner, das Verhältnis von CO : H_2 verschiebt sich von 4 : 1 auf etwa 9 : 1 und es entstehen neben dem Mercaptocarbonyl andere nichtflüchtige Verbindungen.

Es wird also mehr als die Hälfte des Wasserstoffs, der bei 35° entbunden wird, bei 5° zu irgendeiner Hydrierungsreaktion verbraucht. Dieser Erscheinung wird folgende Formulierung gerecht:

Primär setzt das Mercaptan die hypothetische Pseudosäure $H_2C_3O_3$ nach (10) in Freiheit:

(10) $$Fe_2(C_3O_3)_3 + 2HSC_2H_5 = [Fe(C_3O_3)SC_2H_5]_2 + H_2C_3O_3,$$

(11) $$nH_2C_3O_3 = 2n\text{-}CO + {}^n/_1\text{-}(H_2CO)_n,$$

die sekundär bei höherer Temperatur vollständig in H_2 und 3CO, bei tieferer Temperatur dagegen nach (11) gewissermaßen unvollständig in 2CO und Formaldehyd zerfällt, der sich unter dem Einfluß des ultravioletten Lichts irgendwie polymerisiert. Das Eisen hat also nach dieser Auffassung durch die Einführung der beiden Mercaptanreste seine Wertigkeit nicht geändert, und dies ist der Grund, warum das Mercaptocarbonyl sich in keiner Eigenschaft von dem Nonacarbonyl grundsätzlich unterscheidet, eine Tatsache, die vollkommen unverständlich erscheint, wenn man annimmt, daß das Eisen in einem Fall nullwertig, im andern Fall einwertig sei. Es soll jedoch unumwunden zugegeben werden, daß wir in der Temperaturabhängigkei zwar eine erfreuliche Stütze, aber keinen Beweis unserer schon früher[1]) ausgesprochenen Anschauung sehen, daß der Wasserstoff durch freiwillige Dehydrierung einer CHO-Verbindung entstanden sei. Es ist selbstverständlich möglich, daß die Reaktion bei erhöhter Temperatur einen prinzipiell anderen Verlauf als bei tiefer Temperatur nimmt. Für wenig wahrscheinlich halten wir dagegen die letzte Möglichkeit, nämlich die, daß der Wasserstoff zwar bei tiefer Temperatur, nicht aber bei etwas höherer Temperatur das Kohlenoxyd reduzieren könne. Wenn das Nichtauftreten von Wasserstoff auf eine sekundäre Hydrierung zurückzuführen wäre, so müßte sich aller Wahrschein-

[1]) A. **465**, 86 (1928) anläßlich der Säurezersetzung der N-substituierten Carbonyle von Hieber.

Digitized by Google

lichkeit nach der Einfluß der Temperatur in umgekehrtem Sinn geltend machen. Ein zweiter Beweis dafür, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Säurezersetzung von Carbonylen nicht Primär-, sondern Sekundärprodukte sind, ließ sich durch die Einwirkung von Acetylaceton auf Eisenpentacarbonyl erbringen.

W. Hieber[1]) hat gefunden, daß beim Verkochen von 1 Mol Eisenpentacarbonyl mit 5[2]) Mol Acetylaceton etwa 40 Proc. d. Th. an Eisen-(III)-acetylacetonat, aber keine Spur von Wasserstoff und nur eine sehr geringe Menge von Kohlenoxyd entsteht. Da durch Zusatz von Basen die Reaktion wieder in Gang kommt, nimmt auch Hieber an, daß aus dem Wasserstoff und Kohlenoxyd eine „Säure" entstanden ist.

Wir haben ohne Kenntnis von diesen Versuchen dieselbe Reaktion, aber unter gleichzeitiger intensivster Bestrahlung mit ultraviolettem Licht bearbeitet. Auch hier kommt die Reaktion zum Stillstand, wenn etwa 45 Proc. des Carbonyls in Eisen-III-acetylacetonat umgewandelt sind. Daneben entsteht wenig des bisher unbekannten farblosen Eisen-(II)-acetylacetonats und eine in ihrer Konstitution nicht aufgeklärte Eisen-(II)-Verbindung. 20—25 Proc. des Carbonyls bleiben unangegriffen. Der wesentliche Unterschied gegenüber den Hieberschen Versuchen besteht darin, daß das gesamte Kohlenoxyd und etwa 55 Proc. der Wasserstoffmenge in Freiheit gesetzt wird, die maximal entstehen können, wenn 45 Proc. des angewandten Carbonyls in Eisen-(III)- und 35 Proc. in Eisen-(II)-Verbindung übergeführt werden.

Der nicht in Freiheit gesetzte Wasserstoff hat zweifellos das überschüssige Acetylaceton hydriert, denn, wie auch Hieber beobachtet hat, entsteht aus Eisen-II-Salzen und Acetylaceton Eisen-III-acetylacetonat, ohne daß Wasserstoff entwickelt wird. Kohlenoxyd und Wasserstoff erscheinen hier als photochemische Zersetzungsprodukte einer primär entstehen-

---

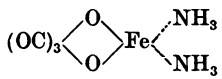
[1]) Sitzungsberichte der Heidelberger Akad. d. Wissenschaften (1929) 3. Abhandlung.

[2]) Im Original steht versehentlich (Privatmitteilung von W. Hieber) 3 Mol.

Digitized by Google

den, im Dunkeln beständigen HCO-Verbindung. Je milder die Reaktionsbedingungen bei der Einwirkung von Mercaptan und Acetylaceton auf Eisencarbonyl gewählt werden, desto weniger Kohlenoxyd und Wasserstoff entstehen, und es scheint mir, daß hierin ein kaum zu widerlegender Einwand gegen die Auffassung liegt, die Carbonyle seien reine Koordinationsverbindungen von Kohlenoxyd mit elektrisch neutralen Metallatomen.

Eine weitere Bestätigung unserer Vorstellung, daß in den Carbonylen die Gruppen C_3O_3 (und C_2O_2) als zweibasische Säurereste fungieren, sehen wir in der Beobachtung von Hieber, daß der Abbau von Eisencarbonyl durch Ammoniak und andere Stickstoffbasen zu Verbindungen vom Typus $Fe(CO)_3(NH_3)_2$ führt. Dieser Körper ist nach unserer Auffassung eine ganz normal koordinativ vierzählige Diacidodiammin-Eisen-II-Verbindung.

(12) 

Als echte Additionsverbindung von Kohlenoxyd an Eisen-(II)-halogenide sind dagegen die bei der Einwirkung von Halogen auf Eisenpentacarbonyl entstehenden Verbindungen[1]) $Fe(CO)_4Cl_2$; Br_2; J_2 zu betrachten. Sie unterscheiden sich durch ihre große Zersetzlichkeit und ihre Farblosigkeit vollkommen von den Eisencarbonylen und dem Eisenmercaptocarbonyl und ähneln durchaus dem Kohlenoxyd-Kupferchlorür $CuClCO.2H_2O$, in dem schon die Farblosigkeit beweist, daß das Kupfer einwertig, das Kohlenoxyd also durch Nebenvalenzen gebunden sein muß.

Ein anderer Weg, der Konstitution der Metallcarbonyle näherzukommen, schien uns in ihrem oxydativen Abbau zu liegen. Man hatte bisher wohl gefühlsmäßig angenommen, daß die Reduktionswirkungen, die die meisten Carbonyle ausüben, darauf zurückzuführen sei, daß das Carbonyl zu einem Metalloxyd oxydiert wird und sein Kohlenoxyd abspaltet. Nun zeigen aber die schönen Versuche von Hock und Stuhl-

[1]) Mittasch, Z. angew. Ch. 41, 829 (1928); Hieber und Bader, B. 61, 1717 (1928).

Digitized by Google

mann[1]), daß Quecksilbersalze nicht durch das Eisen, sondern durch das Kohlenoxyd des Eisenpentacarbonyls bis zum Quecksilber reduziert werden können. Diese Beobachtung veranlaßte uns zu folgender Überlegung:

Nickelcarbonyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf Triphenylchlormethan — wie Schlenk und Bornhardt[2]) gefunden haben — unter Bildung von Nickelchlorid, Kohlenoxyd und Triphenylmethyl, also ganz wie Kupferpulver ein.

Das viel reaktionsträgere Acetylchlorid reagiert, wie wir fanden, bei Zimmertemperatur nicht mit meßbarer Geschwindigkeit mit Nickel- und Eisencarbonyl. Bei etwas erhöhter Temperatur wird es jedoch zu Diacetyl kondensiert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung (13), und zwar quantitativ in bezug auf die beiden ersten Glieder der rechten Seite:

(13) $$Ni(CO)_4 + 2CH_3COCl = 4CO + NiCl_2 + CH_3COCOCH_3.$$

Das Diacetyl bildet mit dem Nickelchlorid eine Additionsverbindung im Verhältnis 1 : 1, die aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Durch Wasser wird sie augenblicklich unter Zersetzung gelöst. Der größte Teil des Diacetyls wird aus dieser Lösung in polymerer Form erhalten, die aber durch Säuren leicht in die monomere Form übergeführt wird und mit Phenylhydrazin das normale Osazon liefert. Daneben entstehen harzige Produkte. Auch durch intensive Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wird die Reaktionsträgheit des Nickelcarbonyls gegen Acetylchlorid bei Zimmertemperatur nicht beeinflußt.[3])

Offenbar muß das Kohlenoxyd erst abgespalten werden, damit das so freigelegte metallische Nickel auf das Säurechlorid einwirken kann. Wir versuchten nun, die Kohlenoxydabspaltung statt durch Temperaturerhöhung durch Einwirkung von Sauerstoff zu erreichen, in der Hoffnung, die Reaktion nach der Gleichung (14)

(14) $$Ni(CO)_4 + 2O_2 + 2CH_3COCl = NiCl_2 + CH_3COCOCH_3 + 4CO_2$$

durchführen zu können. Das hätte bewiesen, daß der Sauerstoff nicht am Nickel, sondern ausschließlich an den CO-Gruppen angreift und hätte gegen die Nullwertigkeit des Ni in seinem Carbonyl gesprochen. Tatsächlich erwies sich ein Gemisch von Nickelcarbonyl und Acetylchlorid als überaus sauerstoffempfindlich, und es schied sich bei der Einwirkung von Sauerstoff ein Niederschlag ab, der dem ohne Sauerstoff erhaltenen sehr ähnlich sah. Leider ergab die Analyse, daß es sich um einen ganz andern Körper handelte, nämlich um eine Additionsverbindung von Nickelchlorid mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und

[1]) B. 61, 2097 (1928); B. 62, 431 (1929).

[2]) B. 44, 1176 (1911).

[3]) Nickelcarbonyl ist im Gegensatz zu Eisenzementcarbonyl nicht lichtempfindlich.

Digitized by Google

Essigsäure, wobei Ni : C = 1 : 2, nicht etwa 1 : 4 gefunden wurde. Daß nicht nur Essigsäureanhydrid, sondern auch Essigsäure entstanden war, wurde dadurch bewiesen, daß der Körper im Hochvakuum beim trockenen Erhitzen unter Bildung von Nickeloxyd in Acetylchlorid und Eisessig zerfällt, die durch Abkühlen leicht zu trennen sind. Das zur Bildung der Essigsäure notwendige Wasser ist nicht eingeschleppt worden, sondern durch irgendeine Nebenreaktion entstanden (siehe Versuchsteil).

Es ergab sich ferner, daß nur etwa $^1/_4$ des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd oxydiert wurde.

Die Reaktion beweist, daß das Nickelcarbonyl nicht nur mit seinen CO-Gruppen, sondern auch mit dem Nickelatom selbst mit Sauerstoff reagiert hatte. Der Versuch gibt somit keinen Anhalt in der Wertigkeitsfrage.

Ganz kurz sei noch über zwei erfolglose Versuche zur Reduktion von Carbonylen berichtet.

Platinoxyd nach Adams[1]) als Wasserstoffüberträger erwies sich bei Nickeltetra- und Eisenpentacarbonyl als völlig unwirksam, gleichgültig ob ohne Lösungsmittel oder in Äther oder Eisessig gearbeitet wurde. Um sicher zu sein, daß der Mißerfolg nicht durch einen Mangel, sei es an Reinheit des Wasserstoffs oder durch einen solchen irgendeines Apparaturteils verschuldet war, hydrierten wir Benzaldehyd mit diesem Katalysator und setzten, nachdem die Reaktion gut im Gang war, ein Molprocent des Carbonyls zu, mit dem Erfolg, daß die Wasserstoffaufnahme in wenigen Minuten zum Stillstand kam.

Die Carbonyle wirken also, ähnlich wie freies Kohlenoxyd und Kohlensuboxyd, als starke Katalysatorgifte.

Da bekannt ist[2]), daß Nickelcarbonyl heftig mit Grignardlösungen reagiert, versuchten wir in Anlehnung an Versuche von K. Hess[3]) die beiden Carbonyle mit Magnesium und Chlor- bzw. Bromwasserstoff in absolutem Äther zur Reaktion zu bringen. Auch dies gelang nicht.

Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, daß Äthyläther von Bromwasserstoff schon bei Zimmertemperatur rasch verseift wird, eine Reaktion, die bisher für Jodwasserstoff allein als charakteristisch galt.

Sättigt man Äther unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff und läßt bei Zimmertemperatur in verschlossener Flasche stehen, so bilden sich nach 12—24 Stunden zwei Schichten, deren untere hauptsächlich aus konzentriertem wäßrigem Bromwasserstoff besteht.

Da Äther — Siedep. 35° — und Bromäthyl — Siedep. 38° — durch Destillation nicht wohl getrennt werden können und der gelöste Bromwasserstoff zur quantitativen Umsetzung nach (1)

(1) $$(C_2H_5)_2O + 2HBr = 2C_2H_5Br + H_2O$$

[1]) Am. Soc. 45, 2171 (1923).

[2]) W. L. Gilliland und A. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 48, 410 (1926).

[3]) B. 54, 2044 (1921).

Digitized by Google

bei weitem nicht ausreicht, sättigten wir nach drei Tagen, ohne die beiden Schichten zu trennen, nochmals mit Bromwasserstoff, destillierten nach weiteren drei Tagen vom wäßrigen Bromwasserstoff ab und wiederholten mit dem Destillat die Behandlung mit Bromwasserstoff. Wir erhielten eine Ausbeute von etwa 85 Proc. an Äthylbromid, außerdem entstanden höher siedende Bromierungsprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

Für präparative Zwecke hat die Verwendung von Bromwasserstoff als Ätherverseifungsmittel gegenüber der von Jodwasserstoff den Vorzug der Wohlfeilheit. Der Umstand, daß Bromwasserstoff in Äther im Gegensatz zu Chlorwasserstoff überhaupt mit Magnesium reagiert, dürfte, wie dies K. Hess für Jodwasserstoff bereits klar erkannt hat, nicht die Folge einer spezifischen Affinität des Broms zu Magnesium, sondern eine Folge des durch die Ätherspaltung gebildeten Wassers sein.

Versuche.

Die *Apparatur* bestand aus dem zylindrischen Reaktionsgefäß aus klarem Quarzglas von etwa 3 cm Durchmesser und 18 cm Länge. Der etwa 1,4 cm weite Hals wird bei Versuchen mit Mercaptan und anderen niedrig siedenden Reagenzien wegen der Bruchgefahr zweckmäßig kurz gewählt, für hoch siedende Reagenzien wie Acetylaceton und Säurechloride dagegen ziemlich lang (15—20 cm), und mit einem Wasserkühlmantel versehen, um die Kork- bzw. Gummidichtung, durch die das Reaktionsgefäß mit Vorstoß und dieser mit dem Rückflußkühler unstarr verbunden wird, tunlichst vor dem Einfluß heißer Dämpfe zu schützen. Der Vorstoß ist zweimal gewinkelt und mit einem Stutzen versehen, durch den ein Thermometer oder ein Heber zur Entleerung der Apparatur unter Luftausschluß eingeführt werden kann. Der doppelwandige Schlangenkühler wird mit Eiswasser gespeist, das mittels einer Stolzenbergpumpe[1]) in starkem Strom aus einem Thermostaten gefördert und in diesen zurückgepumpt wurde. Der obere Kühlerstutzen war im Winkel von 45° abgebogen und mit einer Stockschen Vorlage verbunden, die dauernd mit Äther-Kohlensäure auf einer bestimmten Temperatur, z. B. — 50°, gekühlt wurde. Sie hielt alle flüchtigen Stoffe außer CO und H_2 zurück und konnte durch einfaches Drehen in den Kühler zurück entleert werden. Bei den Versuchen mit Acetylaceton war außerdem ein Tropftrichter in den oberen Kühlerstutzen eingeschmolzen. Daran schloß sich ein Vierwegstück mit Hähnen zur Pumpe, Kohlensäurekipp oder Stickstoffgasometer und einer graduierten Quecksilber-Töplerpumpe, die als Gasbürette verwandt wurde.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst das Reaktionsgefäß tief gekühlt, darauf die für sich allein praktisch luftbeständigen Reagenzien nacheinander eingefüllt und ausgefroren wurden.

---

[1]) Sehr leistungsfähiges Modell von Fritz Köhler, Leipzig. Preis M. 29.—.

Digitized by Google

Nun wurde das Reaktionsgefäß mit dem Vorstoß durch einen dünnen Korkring und einen über den Kolbenhals geschobenen Kautschukschlauch vakuumdicht miteinander verbunden, die Apparatur leer gepumpt und mit Stickstoff gefüllt. Dann wurde die Eiswasserpumpe in Tätigkeit gesetzt und die Vorlage gekühlt, während das Reaktionsgefäß auf + 20° erwärmt wurde. Der so entstandene Überdruck konnte durch die Pumpe entweichen. Das Reaktionsgefäß konnte durch eine Schüttelvorrichtung in leichtes Schwingen versetzt werden und bewegte sich mit einem Ausschlag von etwa 10 mm parallel zum Brenner einer Quecksilberdampflampe in einem Abstand von nur 5—10 mm. Nachdem Druck- und Temperaturausgleich hergestellt war, wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen, der zur Quecksilberbürette geöffnet und mit der Belichtung begonnen. Nach Beendigung der Belichtung wurde bei arbeitendem Kühler die Temperatur des Reaktionsgefäßes wieder auf + 20° gebracht und dadurch der Anfangszustand in bezug auf Partialdruck der Ausgangsmaterialien wieder hergestellt. Dies war möglich, weil keiner der zu Meßzwecken verwandten Versuche so weit durchgeführt wurde, daß eine der Komponenten völlig aus dem Reaktionsgemisch verschwunden wäre, und da keines unserer nicht gasförmigen Reaktionsprodukte bei + 20° einen nennenswerten Dampfdruck zeigte. Es mag auf den ersten Blick sonderbar erscheinen, daß wir ein Sperrgas verwandten und nicht das in ähnlichen Fällen so praktische Stocksche Vakuumverfahren benutzten. In diesem Falle würde uns jedoch der größte Teil der leichtflüchtigen Reagenzien mit großer Geschwindigkeit in die tief gekühlte Vorlage, auf die nicht verzichtet werden kann, destilliert sein. Ebenso wurde — wir haben lange genug gebraucht, um diesen Fehler zu bemerken — das Reaktionsgefäß nur auf + 20° und nicht auf — 80° gekühlt, was ja ebenso leicht zu erreichen gewesen wäre, weil bei so tiefen Temperaturen die Gaslöslichkeit ganz beträchtlich zunimmt, so daß hierdurch Meßfehler entstehen würden, weil die Zusammensetzung der Gasphase vor und nach dem Versuch verschieden ist. Diese Fehler wurden besonders groß beim Arbeiten mit Mercaptan und Kohlensäure statt Stickstoff als Sperrgas, da, wie wir bei dieser Gelegenheit feststellten, Kohlensäure und Mercaptan bei tiefer Temperatur eine Additionsverbindung miteinander bilden.

Eine nicht ganz unbeträchtliche Schwierigkeit war die Kühlung des Reaktionsgefäßes, da wir mit jedem Millimeter Abstand von der Lampe geizen mußten, um die Reaktionsgeschwindigkeit nicht unerfreulich klein werden zu lasssen. Berieselung mit Eiswasser gefährdet den Quarzbrenner, mäßige Kühlung mit kalter Luft wirkte zu schwach, starke brachte die Lampe häufig zum Verlöschen, so daß wir schließlich doch zur Verwendung eines doppelwandigen Reaktionsgefäßes aus Quarzglas übergehen mußten, durch dessen Mantelraum Eiswasser gepreßt wurde. Bei Versuchen mit Säurechloriden und anderen aggressiven Reagenzien war die oben beschriebene unstarre Verbindung zwischen Kolben und Kühler nicht brauchbar und durch einen Schliff (Quarz

Digitized by Google

gegen Glas) ersetzt. Derartige Schliffe sind sehr temperaturempfindlich, und es ist deshalb, wenn nicht an sich bei tiefer Temperatur gearbeitet wird, absolut notwendig, den Hals des Quarzkolbens selber als Rückflußkühler auszubilden. Geschüttelt wurde in diesem Fall derart, daß der mit dem Kolben starr verbundene Kühler an einem besonders langen Stativ montiert war, das durch einen Motor in Schwingung versetzt wurde.

Darstellung des *bis*-Mercapto-eisen-tricarbonyls.

Das Eisenpentacarbonyl, das uns die I. G. in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hatte, wurde vor Gebrauch von etwas Nonacarbonyl abfiltriert und war im übrigen rein.

Das Mercaptan „rein" des Handels enthält Wasser, von dem es durch Trocknen über Natriumsulfat und Destillation nicht getrennt werden kann. Wir kühlten deshalb auf -80^0 und filtrierten bei dieser Temperatur von den abgeschiedenen Eisflocken ab und reinigten weiter durch eine Vakuumdestillation bei etwa -20^0.

Für präparative Zwecke ist diese etwas mühsame Reinigung jedoch nicht nötig, und man verfährt zur Darstellung des oben genannten Präparats praktisch folgendermaßen:

15 ccm (22 g) Eisenpentacarbonyl in 15 ccm Mercaptan, Fe : S = 1 : 1,8, werden in die Apparatur eingebracht und durch eine Quecksilberdampflampe belichtet und gleichzeitig zum Sieden erhitzt. Das Sieden beginnt bei etwa 60^0, mit dem Fortschreiten der Reaktion sinkt die Siedetemperatur jedoch bis auf etwa 45^0, weil das Gemisch an Eisencarbonyl schneller verarmt als an Mercaptan.

Nach 3 Stunden und 20 Minuten wurde die Reaktion unterbrochen und das überschüssige Ausgangsmaterial im Vakuum abdestilliert. Im Reaktionskolben blieben 5,9 g rohes Mercaptocarbonyl zurück, während 1,59 Liter reduziertes Gas entwickelt worden waren.

Das abdestillierte Gemisch wurde von neuem 6 Stunden belichtet und ergab weitere 8,5 g Mercaptocarbonyl und 2,33 Liter reduziertes Gas, das laut Analyse zu 81 Proc. aus CO und zu 19 Proc. aus H_2 bestand.

Das rohe Mercaptocarbonyl wurde in Petroläther vom Siedep. 40^0 gelöst, von Spuren von Nonacarbonyl abfiltriert und das Lösungmittel bis zur beginnenden Krystallisation abdestilliert. Bei langsamem Abkühlen auf 0^0 krystalli-

Digitized by Google

sierte der größte Teil der Substanz in großen tief roten, sehr zerbrechlichen rhombischen Platten aus. Die Mutterlauge wurde auf — 40° gekühlt und so eine kleine zweite Fraktion, die der ersten an Reinheit nicht nachstand, gewonnen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther schmilzt die Substanz scharf bei 75,5°.

Die Analyse zeigt, daß das so gewonnene Präparat sehr rein ist.

0,3008 g Subst.: 0,1205 g Fe_2O_3. — 0,2194 g Subst.: 0,2410 g CO_2, 0,0503 g H_2O.

$(FeC_3O_3SC_2H_5)_2$ (401,9)	Ber.	Fe 27,79	C 29,86	H 2,51
	Gef.	„ 28,0	„ 29,97	„ 2,56.

Nach der von uns früher beschriebenen viel umständlicheren Darstellungsmethode aus Kohlenoxyd und Eisen-(II)-mercaptid war es nicht möglich gewesen, den Körper völlig analysenrein zu bekommen (Eisen war 0,5 Proc. zu hoch, als Schmelzp. 68° nach vorherigem Sintern gefunden worden).

In dem hier angeführten Versuch war schon das Rohprodukt nahezu analysenrein, und die Ausbeute bezogen auf Eisencarbonyl betrug 65 Proc. an Mercaptocarbonyl, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Sie hätte, da keinerlei Nebenprodukte entstehen, zweifellos weiter gesteigert werden können, wenn man das Destillat nach der zweiten Belichtung noch einige Male in der Apparatur weiter verarbeitet hätte. Wir haben darauf verzichtet, weil die Menge unbequem klein wurde.

Die einzige Schwierigkeit bei diesem Ansatz liegt in der Gefahr lokaler Überhitzung, die leicht zur Bildung eines Eisenspiegels führt. Das läßt sich jedoch leicht vermeiden, wenn man in einem großen Überschuß von Mercaptan als Verdünnungsmittel arbeitet.

Ein Gemisch von 5 ccm Eisencarbonyl und 25 ccm Mercaptan (Fe : S = 1 : 9) ergab nach $8^1/_2$ Stunden Belichtung 4,99 g Mercaptocarbonyl, 1091 ccm CO reduziert und 273 ccm H_2 reduziert entsprechend einer Ausbeute von 98,7 Proc. CO und 97,7 Proc. H_2 bezogen auf das gebildete Mercaptocarbonyl nach der Gleichung (5):

$$(5) \qquad 2Fe(CO)_5 + 2HSC_2H_5 = [Fe(C_3O_3)SC_2H_5]_2 + 4CO + H_2.$$

Kühlt man das Belichtungsgefäß, so besteht natürlich keine Überhitzungsgefahr, und man kann ohne Sorge in konz. Lösung arbeiten.

15 ccm Eisenpentacarbonyl und 15 ccm Mercaptan wurden durch starke Eiswasserkühlung während des ganzen Versuches

Digitized by Google

auf 3—5° gehalten und lieferten nach 11-stündiger Belichtung 11,1 g rohes Mercaptocarbonyl, 2020 ccm CO und 220 ccm H_2 reduziert, d. h. das Verhältnis H_2 : CO war durch die Kühlung von 1 : 4,0 auf 1 : 9,2 herabgedrückt worden.

Das in der Kälte gewonnene Mercaptocarbonyl ist im Gegensatz zu dem in der Hitze gewonnenen stark verunreinigt; wir konnten daraus durch fraktioniertes Umkrystallisieren nur etwa 8,5 g Substanz vom richtigen Schmelzpunkt gewinnen.

Worin die Verunreinigung besteht (sie enthält etwas mehr Eisen als das Mercaptocarbonyl) konnten wir noch nicht ermitteln, immerhin zeigt die folgende Rechnung, daß unsere Formulierung mit den Beobachtungen in befriedigender Übereinstimmung steht.

Nehmen wir an, daß der gesamte Wasserstoff (220 ccm) wie bei höherer Temperatur nach Gleichung (5) entstanden ist, so müssen gleichzeitig viermal 220 ccm = 880 ccm CO und 3,96 g Mercaptocarbonyl entstanden sein.

Wenn der Rest von 1140 ccm CO durch sekundären Zerfall der hypothetischen $H_2C_3O_3$ in $^n/_1$-$(H_2CO)_n$ + 2 CO, also nach Gleichung (15)

(15) $2\,Fe(CO)_5 + 2\,HSC_2H_5 = [FeC_3O_3SC_2H_5]_2 + 3\,CO + {}^n/_1\text{-}(H_2CO)_n$

entstanden ist, so müßten gleichzeitig 6,82 g Mercaptocarbonyl und 0,51 g $(H_2CO)_n$ entstanden sein. Unter der Voraussetzung, daß letzteres nicht flüchtig ist, ergeben sich so als Rückstand 3,96 + 6,82 + 0,51 = 11,29 g, während 11,11 g gefunden wurden.

Eisenpentacarbonyl und Acetylaceton.

5 ccm (7,35 g) Eisenpentacarbonyl und 25 ccm (24,5 g) Acetylaceton (Fe : Ac. = 1 : 6,5) wurden in der Apparatur durch zwei Quecksilberlampen gleichzeitig belichtet und in lebhaftem Sieden erhalten (Temperatur etwa 130°), bis die Gasentwicklung beendet ist, was 6—8 Stunden dauert. Im ganzen wurden 3400 ccm CO und 475 ccm H_2 reduziert entwickelt. Ein Parallelversuch ergab 3280 bzw. 465 ccm. Es entspricht das einer CO-Ausbeute von 81 bzw. 78 Proc. Zur Aufarbeitung verfährt man am besten folgendermaßen: Der Quarzkolben wird abgekühlt, wobei sich aus der fast schwarzen Reaktionsflüssigkeit braune Krystalle abscheiden. Darauf wird im Kohlensäurestrom das Thermometer aus dem Stutzen im Vorstoß gezogen und an seiner Stelle eine Stocksche Vor-

Digitized by Google

lage eingesetzt, und in diese im Vakuum die flüssigen Reaktionsprodukte abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird die Apparatur wieder mit Kohlensäure gefüllt und die Vorlage im Kohlensäurestrom durch einen Heber ersetzt, der es ermöglicht, Flüssigkeit unter Luftausschluß aus dem Reaktionskolben in eine geschlossene Filtriervorrichtung (Jenaer Nutsche oder gewöhnliche Extraktionshülse) zu befördern.

Der Inhalt des Quarzkolbens wird 4—6mal mit je 80 ccm Aceton, das durch den Kühler zugegeben wird, gründlich aufgekocht und der heiße Extrakt in die Filtriervorrichtung gesaugt.

Im Kolben und auf dem Filter blieben 0,95 g eines rein gelben, nicht luftempfindlichen Pulvers zurück, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, von verdünnten Säuren aber leicht zu Eisen-(II)-Salz gelöst wird. Mit der Aufklärung seiner Konstitution haben wir uns nicht befaßt. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung:

$Fe_3C_{20}H_{28}O_{12}$	Ber. Fe 26,7	C 38,2	H 4,5
	Gef. „ 26,65	„ 38,7	„ 4,70.

Aus dem Filtrat krystallisieren beim Abkühlen, eventuell nach mäßigem Eindampfen, farblose feine Nadeln aus, die ungemein luftempfindlich sind und sich, sobald sie aus der Apparatur herausgenommen werden, schwarz färben. Die schwarzen Krystalle lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure zu Eisen-(III)-Salz.

Die Analyse deutet an, daß es sich um ein Peroxyd des Eisen-(II)-acetylacetonats handeln kann, das durch etwas Eisenoxyd verunreinigt ist.

$$Fe_2C_{20}H_{28}O_{10} = [Fe(C_5H_7O_2)_2]_2O_2.$$

Natürlich könnte man auch statt an ein Peroxyd an ein Hydroxyd $Fe(C_5H_7O_2)_2OH$ denken, doch erlaubt die Analyse hier noch eine Unterscheidung. Wir haben deshalb den Körper dreimal verbrannt, und das Verhältnis C : H = 10 : 14,4 gefunden. Da Wasserstoff erfahrungsgemäß etwas zu hoch gefunden wird, beweist dies, daß die Peroxydformel der Hydroxydformel vorzuziehen ist. Ausbeute 0,95 g.

0,1369 g Subst.: 0,0411 g Fe_2O_3. — 0,1361; 0,1727; 0,1731 g Subst.: 0,2197; 0,2803; 0,2788 g CO_2 und 0,0660; 0,0810; 0,0827 g H_2O.

$FeC_{10}H_{14}O_5$	Ber. Fe 20,68	C 44,44	H 5,22[1])
	Gef. „ 21,00	„ 44,08 ± 0,15	„ 5,34 ± 0,10.

Die kalte Acetonlösung wird nun durch Abdestillieren auf etwa 40 ccm eingeengt und ergibt bei sorgfältigster Auf-

[1]) Für H_{15} statt H_{14} wären 5,58 Proc. H zu erwarten.

Digitized by Google

arbeitung 5,8 g reines Eisen-(III)-acetylacetonat, das durch Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt (180°) identifiziert wurde.

Auf das angewandte Carbonyl berechnet, entspricht dies einer Ausbeute von 45 Proc.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß im ganzen nur etwa 75 Proc. des angewandten Carbonyls zu nicht flüchtigen Eisenverbindungen umgesetzt werden. Diese Zahl wurde in der Weise ermittelt, daß bei einem Parallelversuch der ganze nicht flüchtige Rückstand mit Salpetersäure zersetzt und das Eisen analytisch bestimmt wurde. In bezug auf das umgesetzte Carbonyl beträgt die Ausbeute an reinem Eisen-(III)-acetylacetonat somit 60 Proc.

Nickelcarbonyl und Acetylchlorid.

27,5 ccm Nickelcarbonyl (36,6 g) und 27,5 ccm Acetylchlorid (30,4 g) (Ni : Cl = 1,1 : 2) wurden in 100 ccm Petroläther, Siedepunkt 40—50°, in einem auf 50—55° gehaltenen Wasserbad 13 Stunden in der Apparatur gekocht. Es entstanden 17,0 g Nickelchlorid-diacetyl und 7090 ccm CO (reduziert). Nach Gleichung (13) S. 277 sind für die umgesetzte Nickelmenge berechnet 7050 ccm CO. Das Kohlenoxyd hat also nicht mit dem Acetylchlorid reagiert, sondern wurde quantitativ in Freiheit gesetzt. Der Versuch wurde nach 13 Stunden abgebrochen, weil die Masse anfing, stark zu stoßen, was für die Meßapparatur gefährlich werden konnte. Ein Parallelversuch ohne Gasmessung ergab nach $18^1/_2$stündigem Kochen und 36stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur (über Sonntag) 29,15 g Ausbeute. Der Niederschlag, ein feines gelbbraunes Pulver, wurde abfiltriert und kurz im Vakuum getrocknet. Wir fanden kein Lösungsmittel, in dem er sich ohne völlige Zersetzung löst. Die Analyse stimmt befriedigend auf die Formel: $NiCl_2C_4H_6O_2$, nur der Wert für Wasserstoff ist etwas zu hoch.

0,1635 g Subst.: 15,24 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0,1740 g Subst.: 0,1390 g CO_2, 0,4970 g H_2O.

Ber.	Cl 32,89	C 22,25	H 2,80
Gef.	„ 33,04	„ 21,79	„ 3,19.

Indessen roch die Substanz noch stark nach Acetylchlorid. Eine Probe wurde deshalb 24 Stunden im Hochvakuum über KOH gestellt und so völlig geruchlos erhalten. Dabei verflüchtigt sich natürlich auch ein Teil (etwa 11 Proc.) des Diacetyls.

In der so behandelten Substanz ist das Verhältnis Ni : Cl = 1 : 2,00. Der Wasserstoff wurde jedoch beträchtlich zu hoch gefunden (3,09 Proc. statt 2,41, berechnet auf 18,74 Proc. C und C : H = 4 : 6). Der Körper enthält also neben Diacetyl eine Verunreinigung.

Digitized by Google

0,2755 g Subst.: 0,3837 g AgCl, 0,3861 g Ni-dim. (Carius). — 0,4365 g Subst.: 0,3000 g CO_2, 0,1205 g H_2O.

Gef. Ni 28,47 Cl 34,45 C 18,74 H 3,09

Zur Identifizierung des Diacetyls wurden 30 g des Körpers mit wenig Wasser zersetzt, wobei neben einer grünen Lösung ($NiCl_2$) mißfarbige Schmieren entstehen, ausgeäthert und nach dem Trocknen und Vertreiben des Äthers in gutem Vakuum (Hg-Pumpe) von dem zurückbleibenden Teer abdestilliert. Ausbeute 5,4 g polymerisiertes Diacetyl entsprechend etwa 50 Proc. d. Th.

0,1769 g Subst.: 0,3602 g CO_2, 0,1134 g H_2O.

$C_4H_6O_2$	Ber.	C 55,77	H 7,03
	Gef.	„ 55,55	„ 7,17.

Schmelzpunkt des Osazons 241°.

Nickelcarbonyl-Acetylchlorid und Sauerstoff.

Die große Flüchtigkeit des Nickelcarbonyls und sein verhältnismäßig hoch liegender Gefrierpunkt (— 25°) erschwert ein kontinuierliches Arbeiten im Sauerstoffstrom unter Rückflußkühlung des verdampfenden Carbonyls außerordentlich. Kühlt man den Rückflußkühler mäßig, so wird nur ein Teil des Carbonyls kondensiert. Kühlt man stark, so friert es im Kühler aus, in beiden Fällen verarmt das Reaktionsgemisch rasch an Carbonyl.

Wir gingen deshalb so vor, daß wir eine starkwandige Zweiliterflasche im Hochvakuum trockneten und mit scharf getrocknetem Bombensauerstoff füllten, darauf ein Gemisch von 25 ccm Acetylchlorid und 25 ccm Nickelcarbonyl zugaben und bei 10° schüttelten. Nach einigen Stunden wird der Überdruck (CO und CO_2) abgelassen und mit frischem Sauerstoff gespült. Das Abgas passiert eine tief gekühlte Vorlage, um das Nickelcarbonyl, das natürlich bei der Sauerstoffspülung verdampft, zurückzuhalten. Das kondensierte Carbonyl wurde dann wieder in die Flasche zurückgegeben. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, bis die Reaktionsmasse breiig geworden war. Was noch an flüchtigen Stoffen vorhanden war, wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur völlig abgepumpt, so daß das Reaktionsprodukt, ein kanariengelbes Pulver, leicht aus der Flasche entfernt werden konnte. Ausbeute 18 g.

Zur Identifizierung der organischen Komponente kann wie beim Diacetyl verfahren werden. Man erhält dann ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, das Phenylhydrazin fast augenblicklich acetyliert (Schmelzpunkt des Acetylphenylhydrazins 128°).

Erhitzt man die Substanz im Hochvakuum in einem U-Rohr auf 80° und taucht den leeren Schenkel in Äther-Kohlensäuremischung, so erhält man Eisessig, der natürlich sofort an der Eintauchstelle des U-Rohrs in die Kältemischung festfriert, während sich das Acetyl-

Digitized by Google

chlorid, das bei — 80° noch nicht fest wird, auf dem Boden der Röhre ansammelt.

Naturgemäß unterscheidet sich analytisch eine Additionsverbindung von a g Nickelchlorid und b g Essigsäure wenig von einer solchen mit b g Essigsäureanhydrid, so daß wir einfachheitshalber den Körper als $NiCl_2CH_3COOH$ formulieren. Ganz korrekt ist dies natürlich nicht, da gezeigt wurde, daß der Körper neben Essigsäure noch Essigsäureanhydrid enthält.

0,2304 g, 0,2962 g Subst.: 0,3535, 0,4541 g Ni-Dim.; 0,3551 g, 0,4571 g AgCl. — 0,2781 g Subst.: 0,1299 g CO_2, 0,0496 g H_2O.

Ber.	Ni 30,94	Cl 37,41	C 12,66	H 2,13
Gef.	„ 31,17	„ 38,16	„ 12,75	„ 1,99.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Weitere Untersuchungen über die relative Haftfestigkeit organischer Radikale;

von *K. v. Auwers* und *F. Bergmann*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 31. Mai 1929.)

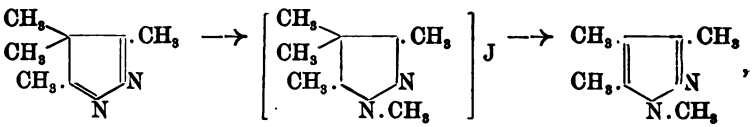
Vor längerer Zeit haben Knorr und Oettinger[1]) aus Dimethyl-acetyl-aceton und Hydrazin das *3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazol* (I) gewonnen. Trotz seines symmetrischen Baues, der eine besondere Festigkeit des Moleküls erwarten lassen könnte, geht der Körper, wie Oettinger[2]) feststellte, durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Methyljodid leicht in das *1,3,4,5-Tetramethyl-pyrazol* (II) über. *Pyrazolenine*, wie man nach P. Jacobson[3]) Verbindungen von der Art I

[1]) A. 279, 247 (1894). [2]) Dissert., Jena 1894.
[3]) Lehrb. II, 3, 360.

Digitized by Google

nennen könnte, sind also weniger beständig als Pyrazole von der gewöhnlichen Struktur.

Die erwähnte Umlagerung erfolgt nach dem Schema



I Ia II

das sich auf zweierlei Weise abspielen kann: entweder tritt ein Methyl der *gem.* Gruppe mit dem Jod als Methyljodid aus, oder es wird das angelagerte Methyljodid wieder abgespaltet, wobei gleichzeitig ein Methyl aus der *gem.* Gruppe zum Stickstoff wandert. Natürlich können auch beide Prozesse nebeneinander gehen.

Die Frage nach dem Verlauf der Reaktion läßt sich entscheiden, wenn man an das *sym.* Tetramethyl-pyrazol statt Jodmethyl ein anderes Alkyljodid anlagert und dann das entstandene Produkt der Spaltung unterwirft. Da hierbei auch weitere Aufschlüsse über die relative Haftfestigkeit der verschiedenen Kohlenwasserstoffreste am Kohlenstoff und Stickstoff zu erwarten waren, haben wir eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung ausgeführt.

Die quartären Salze von der Form Ia, in denen am Stickstoff an Stelle von CH_3 *Äthyl*, *Propyl*, *Isopropyl*, *Allyl* und *Benzyl* stehen können, wurden ohne Schwierigkeit durch Vereinigung der Komponenten bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur — etwa 60° — gewonnen. Da bei ihrer Spaltung neben dem 1,3,4,5-Tetramethyl-pyrazol die betreffenden N-Derivate des *3,4,5-Trimethyl-pyrazols* auftreten konnten, wurden zum Vergleich Präparate dieser Substanzen dargestellt, indem man dieses Pyrazol mit den verschiedenen Alkyljodiden im Rohr erhitzte.

Die Spaltung der Salze nahm man in der Regel so vor, daß man sie in einem Siedekölbchen vorsichtig mit freier Flamme bis zum Schmelzpunkt erhitzte, das abgespaltete Alkyljodid übertrieb und schließlich den Rückstand im Vakuum destillierte. In den meisten Fällen entstanden, wie

Digitized by Google

mit Hilfe der Pikrate erkannt wurde, *beide theoretisch möglichen Spaltbasen nebeneinander.* Aus einem Teil der Moleküle tritt also ein Methyl der *gem.* Gruppe aus, in einem anderen wandert es zum Stickstoff, von dem sich zuvor das Alkyl losgelöst hat.

Um das Mengenverhältnis der Basen festzustellen, fällte man sie in ätherischer Lösung fraktioniert mit Pikrinsäure und reinigte nötigenfalls die Pikrate durch Umkrystallisieren. Die Zuverlässigkeit dieser Methode hängt von den Unterschieden in den Löslichkeitsverhältnissen der Pikrate ab und schwankt daher von Fall zu Fall; ihre Genauigkeit genügt aber für den vorliegenden Zweck, da man sich bei diesen Versuchen auch aus anderen Gründen mit angenäherten Werten begnügen muß.

Die Berechnung der Mengenverhältnisse geschah in der bei früheren ähnlichen Versuchen geschilderten Weise[1]), doch schien es zweckmäßig, in den folgenden Tabellen nicht anzugeben, wieviel von der einen und der anderen Base bei den einzelnen Spaltungsversuchen entstand, sondern in welchem prozentualem Betrag Methyl vom Kohlenstoff und Alkyl vom Stickstoff abgespaltet wurde, da die Ermittelung dieses Verhältnisses den Hauptzweck der Arbeit bildete.

Tabelle I gibt in dieser Form einen Überblick über die bei der Spaltung von *Jodalkylaten* des *3,4,4,5-Tetramethylpyrazols* gewonnenen Ergebnisse.

Tabelle I.

Am Stickstoff haftete:	Es wurden abgespaltet in Procenten: N-Alkyl	C-Methyl
Äthyl	26	74
Propyl.	11	89
Isopropyl.	0	100
Allyl	65	35
Benzyl.	66,5	33,5

[1]) B. **61**, 100 (1928).

Digitized by Google

Die Tabelle bringt eine abermalige Bestätigung der schon mehrfach festgestellten Tatsache, daß *Allyl* und *Benzyl* am Stickstoff weit loser haften als *echte Alkyle*. Bemerkenswert ist, daß sich in diesem Fall die Bindung von *Isopropyl* stärker erweist als die von *Propyl*. Damit wird eine Angabe v. Brauns bestätigt, während bei Spaltungsversuchen mit Indazoliumsalzen und Oxypyrazolinen kein merklicher Unterschied zwischen beiden Radikalen hervorgetreten war.[1]) Die verhältnismäßig lockere Bindung von *Methyl* am Kohlenstoff tritt in der Zahlenreihe deutlich zutage; immerhin haftet es noch fester als *Allyl* und *Benzyl* am Stickstoff.

Bei ganz verschiedenen Körpergruppen und Reaktionen hatte sich ergeben, daß *Äthyl* weniger fest an Kohlenstoff gebunden ist als *Methyl*.[2]) Um zu prüfen, ob dies auch bei den hier in Rede stehenden Substanzen zutrifft, stellte man Spaltungsversuche mit quartären Salzen aus *3,5-Dimethyl-4,4-diäthyl-pyrazol* an. Die Darstellung dieses Pyrazols und der für die Identifizierung von Spaltbasen erforderlichen *1-Alkyl-3,5-dimethyl-4-äthyl-pyrazole* geschah in entsprechender Weise wie bei den anderen Homologen.

Tabelle II.

Am Stickstoff haftete:	Es wurden abgespaltet in Procenten: N-Alkyl	C-Äthyl
Methyl	21	79
Propyl	0	100
Isopropyl	0	100
Allyl	10	90
Benzyl	24,5	75,5

Die Zahlen beweisen, daß tatsächlich auch in den Pyrazolenin-Derivaten *Äthyl* am Kohlenstoff weniger fest haftet als *Methyl*. Besonders deutlich geht dies aus dem Verhalten des N-Allyl- und N-Benzyl-derivates hervor, wenn

[1]) B. **58**, 1364 (1925); **61**, 101 (1928).
[2]) A. **460**, 256 (1928); **462**, 111 (1928).

Digitized by Google

man deren Spaltung mit dem Zerfall der entsprechenden Abkömmlinge des 4,4-Dimethyl-pyrazolenins vergleicht.

Auffallend erscheint an der Tabelle, daß vom *Benzyl* kaum mehr abgespaltet wird als vom *Methyl* und vom *Allyl* sogar weniger, während das Zahlenverhältnis in Tabelle I ganz anders ist. Es hängt dies vermutlich mit der ungleichen Höhe der Schmelz- und Zersetzungspunkte dieser Salze zusammen. Beispielsweise schmilzt das Jodallylat der *gem.* Dimethyl-verbindung bei 165°, das des *gem.* Diäthyl-derivates bei 124°, und dessen Jodmethylat bei 184°. Die Spaltung der Salze findet also unter verschiedenen äußeren Bedingungen statt.

Um festzustellen, wie der Verlauf der Spaltung sich mit der Temperatur ändert, wiederholte man einige Versuche bei höherer Temperatur. Die Ergebnisse der Versuchspaare sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

gem. Gruppe	Am Stickstoff	Abgespaltet in Procenten N-Alkyl	C-Alkyl	
Diäthyl	Benzyl	24,5	75,5	bei 148°
		46	54	„ 210°
Diäthyl	Methyl	21	79	„ 184°
		32,5	67,5	„ 240°
Dimethyl	Benzyl	66,5	33,5	„ 100°
		60	40	„ 205°

Die Vermutung, es könne ein Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck der einzelnen Jodide und der Änderung ihrer Abspaltbarkeit mit der Temperatur bestehen, wird durch diese Zahlen nicht bestätigt. Ebenso wird nicht einseitig die Bindung an den Stickstoff oder an den Kohlenstoff durch Erhöhung der Temperatur gelockert. Das gesamte Zahlenmaterial spricht lediglich dafür, daß mit steigender Temperatur die Unterschiede in der Bindefestigkeit geringer werden, wie dies bereits früher vermutet wurde. Ungleiche

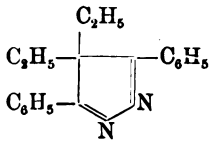
Digitized by Google

äußere Versuchsbedingungen beeinträchtigen daher die Vergleichbarkeit der erhaltenen Zahlenwerte im einzelnen, hindern aber nicht, die großen Züge dieser Verhältnisse richtig zu erkennen.

Man darf jedoch nicht übersehen, daß sich in den benutzten Untersuchsobjekten das austretende oder wandernde C-Alkyl ursprünglich unter ganz besonderen Bedingungen befindet. Als Bestandteil einer *gem.* Gruppe könnte es von vornherein etwas loser als normalerweise an den Kohlenstoff gebunden sein, da das zweite Alkyl ein stärkerer Konkurrent um die Affinität des Kohlenstoffs ist als Wasserstoff. Nimmt man ferner an, daß auch in den quartären Salzen die Doppelbindungen noch in der gleichen Lage vorhanden sind, wie in den freien Pyrazoleninen, so wird nach bekannten Anschauungen die Valenz des 4-Kohlenstoffatoms von seinen Nachbaratomen verhältnismäßig stark beansprucht werden, so daß ihm entsprechend wenig Bindekraft für die beiden Alkyle übrigbleibt.

Es wären daher vergleichende Versuche mit entsprechend gebauten 4,4-Dialkyl-pyrazoliniumsalzen, deren Moleküle nur *eine* Doppelbindung im Ring enthalten, erwünscht gewesen, doch gelang es nicht, derartige Substanzen in der erforderlichen Menge und Reinheit zu gewinnen.

Wir haben uns daher begnügt, noch mit dem *4,4-Diäthyl-3,5-diphenyl-pyrazol* einige Versuche anzustellen. Die viel



Valenz beanspruchenden Phenylgruppen dieser Verbindung sollten, wie leicht ersichtlich, eine stärkere Bindung der Äthylgruppen an das 4-Kohlenstoffatom ermöglichen, bei der Spaltung quartärer Salze dieses Körpers könnte dementsprechend Austritt von Äthyl in geringerem Betrag erfolgen. Als man aber das *Jodmethylat* dieses Pyrazols erhitzte, wurde wider Erwarten ausschließlich *Äthyl* abgespaltet, denn als

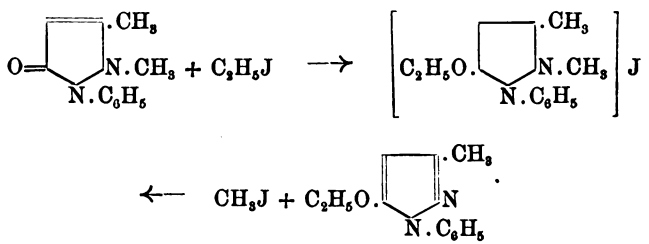
Digitized by Google

einziges Reaktionsprodukt erhielt man das 1-Methyl-*4-äthyl-3,5-diphenyl-pyrazol.* Weitere Versuche mußten unterbleiben, da man bei der Darstellung sowohl homologer Salze wie anderer in 4-Stellung substituierter Diphenyl-pyrazole auf Schwierigkeiten stieß, die überwinden zu wollen angesichts des Verhaltens des Jodmethylates nicht angebracht erschien.

Im wesentlichen haben die besprochenen Versuchsreihen erstens die bekannte Reihenfolge der Haftfestigkeit von Alkylen am Stickstoff bestätigt; zweitens gezeigt, daß in den untersuchten Verbindungen die Bindung gleicher Radikale am Stickstoff stärker ist als am Kohlenstoff; drittens endlich erwiesen, daß Äthyl am Kohlenstoff loser haftet als Methyl, ein Ergebnis, das mit anderen Beobachtungen übereinstimmt. Wie sich Propyl in dieser Beziehung verhält, konnte im Rahmen dieser Untersuchung leider noch nicht geprüft werden; voraussichtlich wird die Beschaffung der nötigen Materialien nicht einfach sein.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir uns kurz mit einer zweiten Klasse spaltbarer Pyrazol-derivate beschäftigt, in denen gleichfalls Kohlenwasserstoffreste an verschiedene Elemente gebunden sind, und ein Zerfall nach verschiedenen Richtungen theoretisch möglich erscheint.

Wie Knorr[1]) festgestellt hat, entstehen bei der Anlagerung passend gewählter Alkylhaloide an Antipyrine und an 5-Alkoxy-1-phenyl-pyrazole identische Verbindungen, die sogenannten *Antipyrin-pseudo-jodalkylate.* Ein einfaches Beispiel bietet folgendes Schema:



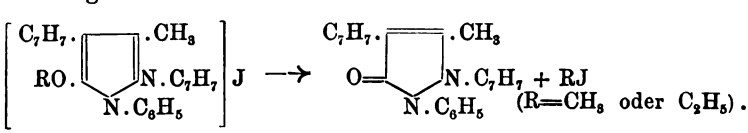
[1]) A. 293, 1 (1896).

Digitized by Google

Die Frage, ob das vorstehende Salz beim Überhitzen Methyl- oder Äthyljodid abspaltet, hat schon Knorr eingehend geprüft; er erhielt *Antipyrin* zurück, es war also lediglich *Äthyljodid* ausgetreten. Zur Nachprüfung stellten wir einige Versuche mit größeren Mengen an (s. exper. Teil), die zu dem gleichen Ergebnis führten, denn die einzigen Spaltprodukte waren Antipyrin und Äthyljodid.

Die isomere Verbindung, das *Homoantipyrin-jodmethylat*, in dem die am Sauerstoff und Stickstoff haftenden Radikale vertauscht sind, spaltet nach Knorrs Beobachtung ausschließlich *Jodmethyl* ab unter Rückbildung des Homoantipyrins. Auf eine Nachprüfung mußte verzichtet werden, da es uns nicht gelang, das quartäre Salz in reinem Zustand zu gewinnen.

Derselben Schwierigkeit begegneten wir, als wir versuchten, quartäre Salze dieser Art darzustellen, die am Stickstoff ein wenig Valenz beanspruchendes Radikal, wie Allyl oder Benzyl, enthielten. Es entstanden regelmäßig zähe Öle, die zu wenig Jod enthielten und allen Reinigungsversuchen Trotz boten. Von der Fortsetzung dieser Versuche konnte um so eher Abstand genommen werden, als Spaltungen derartiger Körper bereits von Jacobson und Jost[1]) durchgeführt worden sind. Als diese Autoren Jodalkylate des *1-Phenyl-3-methyl-2,4-dibenzyl-pyrazolons* erhitzten, wurde, wie bei den Knorrschen Versuchen das Pyrazolon zurückgebildet:

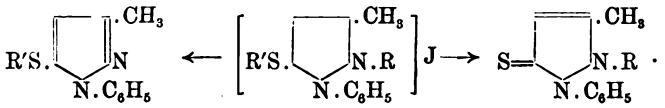


Da demnach sogar Benzyl am Stickstoff haften bleibt, kann man dasselbe unbedenklich auch für alle, oder jedenfalls für die meisten, anderen Radikale annehmen. Die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoffresten am Sauerstoff ist also weit geringer als die am Stickstoff, was bekannten Erfahrungen, z. B. bei der Zeiselschen Methode, entspricht.

[1]) A. **400**, 212 f. (1913).

Digitized by Google

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn in einem Molekül *Schwefel* und *Stickstoff* in Wettbewerb um Alkyle treten. Bereits Michaelis [1]), der sich mit der Spaltung der *Thiopyrin-pseudo-jodalkylate* beschäftigte, fand, daß dieser Prozeß, im Gegensatz zum Verhalten der Antipyrin-Derivate, nicht einheitlich verläuft, sondern die am Schwefel und am Stickstoff haftenden Reste in wechselndem Verhältnis nebeneinander abgespaltet werden.



Pseudo-thiopyrin Thiopyrin

Aus seinen Versuchen, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden soll, zog Michaelis den Schluß, daß, wenn R *Methyl* ist, in allen Fällen überwiegend dieses austritt. Dieser Vorgang soll um so mehr zur Hauptreaktion werden, je schwerer R' ist, die Haftfestigkeit der Alkyle am Schwefel soll also mit ihrem Gewicht zunehmen. In dem einzigen von Michaelis untersuchten Fall, in dem an den Stickstoff nicht Methyl, sondern *Äthyl* gebunden war, während sich am Schwefel *Methyl* befand, glaubte er überwiegende Abspaltung von *Äthyl* feststellen zu können. Daraus würde zu entnehmen sein, daß im allgemeinen Alkyle am Schwefel fester haften als am Stickstoff.

Die Grundlage für Michaelis' Schlüsse ist jedoch sehr unsicher. Die Ermittelung der Zusammensetzung der bei den Spaltungen entstehenden Basengemische wird dadurch erschwert, daß die sich ursprünglich neben den Pseudothiopyrinen bildenden Thiopyrine bei der Destillation durch Wanderung des Alkyls vom Stickstoff zum Schwefel nachträglich ebenfalls in Pseudothiopyrine übergehen. Eine einigermaßen quantitative Trennung der homologen Verbindungen durch fraktionierte Destillation ist nicht durchführbar; ebensowenig scheint eine Scheidung mit Hilfe von Salzen möglich zu sein. Michaelis suchte daher aus dem

[1]) A. **331**, 197 (1904).

Digitized by Google

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt der Basengemische und den Siedepunkten der Alkyljodid-Gemenge ihre Zusammensetzung festzustellen. Da aber die Unterschiede zwischen einem Methyl- und einem Äthyl-pseudo-thiopyrin nur 1,35 Proc. C, 0,54 Proc. H und 0,88 Proc. N betragen, kann angesichts der unvermeidlichen Analysenfehler diese Methode keine sicheren Werte liefern, und ebensowenig vermögen es die unscharfen Siedepunkte.

Größer sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der Alkyljodide; beispielsweise ist der Jodgehalt im Methyl- und Äthyljodid um rund 8 Proc. verschieden. Um den Verlauf der Spaltungen zu ermitteln, zersetzten wir daher die Salze möglichst vorsichtig, fingen die Jodidgemische unter Eiskühlung auf und analysierten sie nach Carius. Wie sich die Abspaltung je nach der Natur und Bindungsart der einzelnen Radikale gestaltete, ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle IV.

Das Salz enthielt:	Abgespaltet wurden am S	Abgespaltet wurden am N
S—C_2H_5 und N—CH_3	72 C_2H_5	28 CH_3
	87 C_2H_5	13 CH_3
S—C_3H_7 und N—CH_3	55 n-C_3H_7	45 CH_3
	54 n-C_3H_7	46 CH_3
S—C_4H_9 und N—CH_3	45 n-C_4H_9	55 CH_3
S—C_3H_5 und N—CH_3	89,5 C_3H_5	10,5 CH_3
S—CH_3 und N—C_2H_5	11 CH_3	89 C_2H_5
	6 CH_3	94 C_2H_5
S—CH_3 und N—C_3H_5	13 CH_3	87 C_3H_5

Beim ersten Salz lieferten die Spaltungsversuche stark voneinander abweichende Zahlen; wo im übrigen Kontrollversuche angestellt wurden, ist dagegen die Übereinstimmung leidlich. Im allgemeinen wird man die Zahlen der Tabelle als bis auf etwa 5 Proc. genau ansehen dürfen,

Digitized by Google

doch sind im einzelnen etwas größere Fehler nicht ausgeschlossen.

Unbeschadet dieser Unsicherheit läßt die Tabelle deutlich erkennen, daß im Einklang mit Michaelis Beobachtungen, die Haftfestigkeit der Alkyle am Schwefel mit wachsender Größe zunimmt, so lange sich am Stickstoff *Methyl* befindet. Ebenso deutlich tritt wiederum die lockere Bindung von *Allyl*, sowohl am Schwefel wie am Stickstoff, hervor. Völlig unerwartet ist jedoch das Verhalten des *S-Methyl-N-Äthyl*-Derivates. Nach dem eben Gesagten hätte fast ausschließlich Abspaltung von *Methyl* stattfinden sollen; statt dessen tritt zum allergrößten Teil *Äthyl* aus. Sänke die Bindefestigkeit der Alkyle am Stickstoff mit Verlängerung der Kette, so wäre der Verlauf der Spaltung verständlich, jedoch gilt nach den übereinstimmenden Beobachtungen v. Brauns und des einen von uns die umgekehrte Regel. Daß an Schwefel gebundenes Methyl eine Sonderstellung unter den Alkylen einnehmen soll, erscheint um so weniger glaubhaft, als v. Braun bei Anwendung der Bromcyan-Methode das Gegenteil festgestellt hat. Man könnte auf den Gedanken kommen, daß sich in der fraglichen Verbindung Methyl und Äthyl in umgekehrter Anordnung befänden, jedoch spricht die Bildungsweise der Substanz dagegen und das bei 203° schmelzende Salz ist bestimmt verschieden von dem isomeren S-Äthyl-N-Methyl-Derivat, dessen Schmelzpunkt bei 158° liegt. Auch die Mischprobe bestätigte die Verschiedenheit der beiden Substanzen. So ist dieser Fall vorläufig ein Rätsel, dessen Lösung weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muß.

Die Frage, ob die einzelnen Radikale jeweils am Stickstoff oder am Schwefel fester haften, läßt sich auf Grund des spärlichen Materials nicht mit Sicherheit beantworten, doch hat man vorläufig den Eindruck, daß kein wesentlicher Unterschied in dieser Hinsicht besteht. Jedenfalls liegen die Verhältnisse bei diesen Derivaten des Thiopyrins anders als bei denen des Antipyrins.

Faßt man die Ergebnisse der verschiedenen, im Vorstehenden skizzierten Versuchsreihen zusammen, so läßt

Digitized by Google

sich erstens sagen, daß sie einige der Haftfestigkeitsreihen die v. Braun[1]) aufgestellt hat, bestätigen. Insbesondere ist an anderen Verbindungsgruppen von neuem erwiesen worden, daß diese Reihen für die Bindung an *Stickstoff* und an *Schwefel* — abgesehen von dem besprochenen abnormen Fall — im großen und ganzen parallel gehen. Zweitens hat sich erneut gezeigt, daß für die Bindungsfestigkeit der Alkyle am *Kohlenstoff* andere Gesetze gelten, denn hier findet keine stetige Zunahme mit wachsendem Gewicht statt, sondern das kleinste Radikal, Methyl, scheint umgekehrt an der Spitze zu stehen, wenn auch die Methoden der verschiedenen Autoren in diesem Punkt nicht zu ganz übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben.

Die Tatsache, daß die Aufeinanderfolge der Radikale in den verschiedenen Reihen z. T. derart wechselt, zeigt, daß man nicht für jedes von ihnen ein bestimmtes, gleich bleibendes Maß von vorhandener Restaffinität annehmen und aus ihr die relative Haftfestigkeit in beliebigen Verbindungen voraussagen kann. Für manche Radikale ist dies allerdings bis zu einem gewissen Grade möglich, denn beispielsweise die Bindung von Allyl und Benzyl scheint an beliebigen Elementen regelmäßig locker zu sein, während Phenyl und anderer aromatische Reste den Gegensatz dazu bilden. Im allgemeinen aber ist die Natur des Elementes, mit dem die Kohlenwasserstoffreste verbunden sind, für die Stärke der Bindung von wesentlichem Einfluß. Aber nicht diese allein, sondern die Valenzverteilung im ganzen Molekül spielt eine Rolle. Wenn in den untersuchten Körpergruppen Alkyle am Stickstoff fester haften als am Kohlenstoff oder gar am Sauerstoff, und die Bindungsenergie am Stickstoff und Schwefel ungefähr gleich zu sein scheint, so gilt dies zunächst eben nur für die betreffenden Arten von Verbindungen, läßt sich aber nicht ohne weiteres verallgemeinern und auf beliebige andere Arten von Substanzen übertragen. In den Thiopyrinen wandert bei hoher Temperatur Alkyl vom Stickstoff zum Schwefel, jedoch nicht, weil die Alkyle

[1]) B. **56**, 2166 (1923).

Digitized by Google

dieses Element bevorzugen, sondern weil dadurch aus den hydroaromatischen Thiopyrinen die stabileren aromatischen Pseudothiopyrine entstehen. Bei dem Übergang der Alkylrhodanide in Senföle findet dagegen die umgekehrte Wanderung statt, und wiederum ist der Grund die Bildung eines energieärmeren Systems, wie ein Vergleich der Verbrennungswärmen von Rhodaniden und Senfölen zeigt. Während bei der Spaltung der quartären Salze von Pyrazoleninen Alkyl vom Kohlenstoff zum Stickstoff springt, geschieht das Umgekehrte bei der Umwandlung von Carbylaminen in Nitrile. Bekannt ist ferner, daß Säurereste zwar mit Vorliebe vom Sauerstoff zum Stickstoff wandern, aber auch hier das Gegenteil eintreten kann.

Diese Beispiele, die sich vermehren ließen, beweisen, daß die relative Haftfestigkeit eines Alkyls an verschiedenen Elementen etwas Wechselndes ist. Die Gründe hierfür liegen, wie angedeutet, in dem ungleichen Energieinhalt der verschiedenen Systeme. Schwerer zu verstehen ist, daß die Glieder einer homologen Reihe sich nach ihrer Haftfestigkeit anders ordnen, je nachdem sie an dieses oder jenes Element gebunden sind, daß also beispielsweise Äthyl am Stickstoff ohne Frage fester haftet als Methyl, während für die Bindung dieser Alkyle am Kohlenstoff ebenso sicher das Umgekehrte gilt. Alle bis jetzt angestellten Spekulationen über die Affinitätsbeanspruchung von Radikalen geben noch keine Erklärung hierfür; auf diesen Punkt wird sich daher die weitere Forschung auf diesem Gebiet besonders zu richten haben.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Pyrazolen.

Wir beschränken uns auf Angaben über Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Verbindungen. Die Ergebnisse der Spaltungsversuche sind im allgemeinen Teil mitgeteilt worden. Eine genaue Beschreibung dieser Versuche würde zu viel Raum erfordern und kann um so mehr unterbleiben, als alle Einzelheiten: angewandte Menge, Höhe des Er-

Digitized by Google

hitzens, Siedepunkte der Spaltprodukte, Trennung der Basen durch ihre Pikrate, deren Schmelzpunkte, ihre Identifizierung durch Mischschmelzpunkte, Gesamtausbeute und Ausbeute an den einzelnen Pikraten, der Dissertation des einen von uns[1]) zu entnehmen sind.

Bemerkt sei nur, daß in allen Fällen, in denen bei der Spaltung Gemische von Pyrazolen entstanden waren, bei der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure sich das *höher schmelzende* Salz *zuerst* aus der ätherischen Lösung ausschied.[2]) Zum Umkrystallisieren der Pikrate, wo dies nötig war, wurde — mit einer Ausnahme — stets Alkohol benutzt.

1. *3,4,4,5-Tetramethyl-pyrazol und Umwandlungsprodukte.*

Das Ausgangsmaterial, das *Dimethyl-acetyl-aceton*, stellte man im wesentlichen nach den Angaben Oettingers aus Acetyl-aceton in der Weise dar, daß man das beim Vermischen von Acetyl-aceton mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat ausgefallene Salz mit Jodmethyl bis zum Eintritt der neutralen Reaktion kochte, darauf erneut Natrium, Alkohol und Methyljodid zugab und weiter kochte, bis die Flüssigkeit wieder neutral geworden war. Um das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt, das noch starke Enolreaktion zeigte, zu reinigen, schüttelte man es in ätherischer Lösung mehrere Tage mit öfters erneuter konzentrierter wäßriger Kupferacetat-Lösung, bis sich kein Niederschlag mehr bildete und die Enolreaktion vollständig aufgehört hatte. Die Ausbeute an diesem ganz reinen Produkt betrug nur 11,85 g aus 40 g Acetyl-aceton. Siedep. 170—172°.

Die Überführung des Ketons in das *sym. Tetramethyl-pyraxol*, die Darstellung von dessen *Jodmethylat* und schließlich dessen Umwandlung in das *1,3,4,5-Tetramethyl-pyraxol* geschahen nach den Vorschriften von Knorr und Oettinger. Alle Angaben über die Eigenschaften, insbesondere die Schmelzpunkte der einzelnen Substanzen, konnten bestätigt werden. Erwähnt sei, daß die *Pikrate* der beiden Tetramethylpyrazole bei fast gleicher Temperatur schmelzen. — *sym.*: 192°, *asym.*: 194°. — doch unterscheiden sich die Salze durch Farbe und Krystallform.

Quartäre Salze aus dem 4,4-Dimethyl-derivat. Ein Gemisch äquimolekularer Mengen des Pyrazolenins und Äthyljodids begann bald unter schwacher Selbsterwärmung das *Jodäthylat* abzuscheiden. Nach 12 Stunden war die ganze Masse fest geworden. Zur Reinigung wurde das stark hygroskopische Produkt in absol. Alkohol gelöst und

[1]) Marburg, 1929.

[2]) In der Dissertation kommt dies nicht immer klar zum Ausdruck.

Digitized by Google

durch trocknen Äther gefällt. Schmelzpunkt 167°. Umkrystallisieren aus absoluten Alkohol änderte den Schmelzpunkt nicht.[1])

0,1249 g Subst.: 4,41 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{17}N_2J$ Ber. J 45,3 Gef. J 44,8.

Ein Gemisch von Pyrazolenin und n-Propyljodid schied nach kurzer Zeit feine Nadeln ab, war aber erst nach 2 Tagen völlig erstarrt. Dieses *Jodpropylat* wurde wie das Äthylat gereinigt. Schmelzp. 142° bis 142,5°.

0,0964 g Subst.: 3,29 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{19}N_2J$ Ber. J 43,2 Gef. J 43,3.

Zur Darstellung des *Isopropylates* erhitzte man das Gemisch der Komponenten 4 Stunden auf 60—70°. Reinigung wie üblich. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 157—158,5°.

0,1255 g Subst.: 4,27 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{19}N_2J$ Ber. J 43,2 Gef. J 43,2.

Das *Jodallylat* entstand, als man das Pyrazolenin und Allyljodid 9 Stunden auf 60—70° erhitzte. Die anfangs halbfeste Masse wurde mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 165°.

0,1274 g Subst.: 4,38 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{17}N_2J$ Ber. J 43,5 Gef. N 43,6.

Beim ersten Versuch zur Darstellung des *Jodbenzylates* wollte das Gemisch aus unbekannten Gründen nicht erstarren. Als man darauf nochmals äquimolekulare Mengen von Pyrazolenin und Benzyljodid 5 Stunden auf 60—70° erwärmte, wurde die Masse fest und konnte darauf durch Fällen mit Äther aus absolut-alkoholischer Lösung gereinigt werden. Schwach gelbliches Pulver. Schmelzp. 132—133°.

0,0834 g Subst.: 2,46 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$

$C_{14}H_{19}N_2J$ Ber. J 37,1 Gef. J 37,4.

1,3,4,5-Tetraalkyl-pyrazole. Als Ausgangsmaterial diente das *3,4,5-Trimethyl-pyrazol* (Schmelzp. 137—138°), das man leicht aus Monomethyl-acetyl-aceton und Hydrazin gewinnt.

Zur Darstellung des *1-Äthyl-derivates* erhitzte man 6 g des Pyrazols mit der berechneten Menge Äthyljodid 6 Stunden im Rohr auf 110—120°. Nach dem Herausspülen des

[1]) Bei der Spaltung dieses Salzes wurde ausnahmsweise nicht fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt, sondern zunächst die Gesamtmenge der Pikrate abgeschieden und dann das Gemisch durch Umkrystallisieren aus Benzol zerlegt.

Digitized by Google

Rohrinhaltes mit heißem Wasser wurde mit wenig schwefliger Säure entfärbt, mit Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem eingeengten Chloroformauszug fiel auf reichlichen Zusatz von absolutem Äther beigemengtes quartäres Salz aus. Das Filtrat dampfte man ein und rektifizierte darauf das Trimethyl-äthylpyrazol. Farbloses Öl vom Siedep. 192—193°. Ausbeute: 3,85 g.

0,0875 g Subst.: 15,8 ccm N (17°, 743,5 mm).

$C_8H_{14}N_2$ Ber. N 20,3 Gef. N 20,4.

Das *Pikrat* schmilzt bei 156—157° und ist leicht löslich in Benzol. Die Pikrate aller dieser Pyrazole sind einander recht ähnlich, denn sie sind sämtlich mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt und pflegen in glasglänzenden, flachen Nadeln zu krystallisieren.

Das 1 n-*Propyl-derivat* erhielt man durch Erhitzen des Pyrazols mit überschüssigem Propyl-jodid im Xylol-Ofen. Reinigung wie beim Äthyl-derivat. Ausbeute: 1,3 g aus 2 g Ausgangssubstanz. Schwach gelbliches Öl vom Siedep.$_{15}$ 94—95°.

0,0873 g Subst.: 14,3 ccm N (21°, 749 mm).

$C_9H_{16}N_2$ Ber. N 18,4 Gef. N 18,3.

Das *Pikrat* schmilzt bei 107—107,5° und ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

Mit Isopropyljodid setzte sich das Pyrazol bei 140° sehr langsam um; auch als das Gemisch 9 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt wurde, war noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, das bei der Rektifikation des Reaktionsproduktes im Kolben zurückblieb. Das *1-Isopropyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol* ist ein wasserhelles Öl, das unter 15 mm Druck bei 89—91° siedet. Ausbeute: 1,3 g aus 2 g Pyrazol.

0,0753 g Subst.: 12,4 ccm N (15°, 736 mm).

$C_9H_{16}N_2$ Ber. N 18,4 Gef. N 18,6.

Das *Pikrat* schmilzt bei 137—138,5° und ist im allgemeinen leicht löslich.

Das *1-Allyl-derivat* wurde durch 8 stündiges Erhitzen von Pyrazol und Allyljodid auf 140° gewonnen. Wasserhelles Öl vom Siedep.$_{13}$ 94—96°.

0,0936 g Subst.: 15,5 ccm N (15°, 742 mm).

$C_9H_{14}N_2$ Ber. N 18,7 Gef. N 18,8.

Das *Pikrat* schmilzt bei 119—120° und ist leicht löslich.

Zur Benzylierung des Trimethyl-pyrazols erhitzte man 2 g mit der $1^1/_2$ fach molekularen Menge Benzylchlorid erst auf 140—150° und

Digitized by Google

dann noch 10 Minuten bis zum Sieden des Chlorids. Die entstandene zähe Masse verrieb man mit Salzsäure, entfernte durch Äther den Überschuß des Benzylchlorids, machte alkalisch, nahm in Äther auf, trocknete über Pottasche und rektifizierte zum Schluß. Unter 16 mm Druck ging das *1-Benzyl-derivat* bei 163° über. Ausbeute: 1,05 g. Schwach gelbliches, dickflüssiges Öl.

0,1241 g Subst.: 15,5 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{13}H_{16}N_2$ Ber. N 14,0 Gef. N 14,0.

Pikrat: Schmelzp. 148—148,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3,5-Dimethyl-4,4-diäthyl-pyrazol und Umwandlungsprodukte.

Zur Einführung *eines* Äthyls in das Acetyl-aceton erhitzte man das Diketon in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Natriumäthylat und überschüssigem Äthyljodid unter Rückfluß, fällte darauf mit der berechneten Menge absolut methylalkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz aus und wusch es mit trockenem Äther. Nach verschiedenen Vorversuchen verarbeitete man dieses Salz nach den Angaben von Combes[1]) sowie Morgan und Drew[2]) zum *Diäthyl-derivat*. Im ganzen wurden 128,5 g Kaliumsalz in Anteilen von 10—12 g mit der $^5/_4$ molekularen Menge Äthyljodid 6—7 Stunden auf 170—180° erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man 26,2 g Keton vom Siedep. 190—200°, das jedoch noch Monoderivat enthielt. Nach $2^1/_2$ tägigem Schütteln mit Kupferacetat-Lösung, die 3 mal erneuert wurde, trat keine Enolreaktion mehr auf. Die Rektifikation lieferte 14,3 g reines *Diäthyl-acetyl-aceton*, das unter 735 mm bei 196—202° siedete.

Als man zu dem Keton unter Eiskühlung tropfenweise die $^5/_4$ fach molekulare Menge Hydrazinhydrat gab, erwärmte sich das Gemisch und der charakteristische Pyrazolgeruch trat sogleich auf. Man ließ mit geglühter Pottasche über Nacht stehen, verdünnte stark mit absolutem Äther, filtrierte, verjagte den Äther und destillierte zweimal im Vakuum.

---

[1]) A. ch. [6] 12, 250 (1887). [2]) Soc. 125, 749 (1924).

Digitized by Google

Das *3,5-Dimethyl-4,4-diäthyl-pyrazol* ging unter 17 mm Druck bei 131—133° über und erstarrte zu farblosen oder ganz schwach gelblichen Krystallbüscheln. Die Ausbeute betrug durchschnittlich etwa 80 Proc. d. Th.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Präparate war stets unscharf und lag zwischen 55° und 65°. Eine Probe, die über das Pikrat gereinigt war, kam beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in großen, flachen Prismen heraus, die bei 52—53° schmolzen. Nach 1tägigem Liegen im Exsiccator war der Schmelzpunkt auf 72—73,5° gestiegen und blieb dort konstant. Auch nicht besonders gereinigte Proben nahmen bei längerem Verweilen im Exsiccator dessen Schmelzpunkt an. Beim Liegen an der Luft ging er wieder auf 50—55° herunter.

0,0972 g Subst.: 15,7 ccm N (14°, 750 mm).

$C_9H_{16}N_2$ Ber. N 18,4 Gef. N 18,7.

Das *Pikrat* schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 193°; in Äther ist es schwer, in Alkohol und Benzol mäßig löslich.

Quartäre Salze aus dem 4,4-Diäthyl-derivat. Beim Vermischen von 2 g des Pyrazolenins mit der äquivalenten Menge Methyljodid erwärmte sich das Gemisch so stark, daß gekühlt werden mußte. Die ganze Masse erstarrte bald und wurde aus absolutem Alkohol durch Äther umgefällt. Ausbeute: 3 g. Das *Jodmethylat* bildet feine, weiße Nadeln und schmilzt bei 186°.

0,1167 g Subst.: 3,95 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{19}N_2J$ Ber. J 43,2 Gef. J 43,0.

Ein Gemisch von Pyrazolenin (1,2 g) und n-Propyljodid wurde im Laufe eines halben Tages fest. Das *Jodpropylat* wurde 2 mal aus Alkohol durch Äther gefällt. Weiße Nadeln, die unscharf zwischen 106° und 112° schmolzen. Ausbeute: 1,65 g.

0,1001 g Subst.: 3,10 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{23}N_2J$ Ber. J 39,4 Gef. J 39,3.

Da nach 3tägigem Stehen ein Gemisch von 1,2 g Pyrazolenin und der äquivalenten Menge Isopropyljodid zum Teil noch flüssig war, erhitzte man es noch 6 Stunden auf 60—65°, wobei es völlig erstarrte. Es wurden 2 g reines *Jodisopropylat* gewonnen. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 161,5—162°.

0,1340 g Subst.: 4,13 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{23}N_2J$ Ber. J 39,4 Gef. J 39,1.

Das *Jodallylat* entstand aus den Komponenten beim Erwärmen auf 60—70°. Ausbeute: 1,65 g aus 2 g Pyrazolenin. Nach mehrfachem Umfällen aus Alkohol durch Äther schmolz das in feinen Blättchen krystallisierende Salz bei 123,5—125°.

Digitized by Google

0,0974 g Subst.: 3,04 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{21}N_2J$ Ber. J 39,7 Gef. J 39,6.

Zur Darstellung des *Jodbenzylates* erwärmte man das Gemisch von Pyrazolenin und Benzyljodid kurze Zeit gelinde und ließ dann stehen. Das bald erstarrte Produkt wurde in der üblichen Weise gereinigt. Schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 148,5—149°.

0,1020 g Subst.: 2,75 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{16}H_{23}N_2J$ Ber. J 34,3 Gef. J 34,2.

1,3,4,5-Tetraalkyl-pyrazole. Das Ausgangsmaterial, das *3,5-Dimethyl-4-äthyl-pyrazol*, erhielt man, indem man Monoäthyl-acetyl-aceton mit Hydrazinsulfat ($1^1/_{10}$ Molg.), das in 2 n-Natronlauge aufgelöst war, versetzte. Man nahm das Pyrazol in Äther auf, trocknete und rektifizierte im Vakuum. Die Base ging unter 15 mm Druck bei 133—135° über und erstarrte zu Büscheln weißer Nadeln, die bei 53,5—54,5° schmolzen. Ausbeute: 86 Proc. d. Th.

0,1048 g Subst.: 21,1 ccm N (20°, 749,5 mm).

$C_7H_{12}N_2$ Ber. N 22,6 Gef. N 22,6.

Das *Pikrat* schmilzt bei 211—212° und ist schwer löslich in Äther.

Zur Darstellung des *1-Methyl-derivates* kondensierte man Äthyl-acetyl-aceton in der üblichen Weise mit Methyl-hydrazin. Das erhaltene Präparat der Base siedete unter 12 mm Druck bei 84—86°, lieferte aber bei 3 Bestimmungen regelmäßig 0,8—1,0 Proc. Stickstoff zu wenig. Das durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung der Base gewonnene *salzsaure Salz* — weiße Nadeln vom Schmelzp. 114,5—115° — war dagegen rein.

0,0918 g Subst.: 5,26 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{15}N_2Cl$ Ber. Cl 20,3 Gef. Cl 20,3.

Ein reines Präparat der *freien Base* erhielt man schließlich durch Erhitzen des Dimethyl-äthyl-pyrazols mit Methyljodid im Rohr auf 130°. Der Siedepunkt war der gleiche. Wasserhelles Öl.

0,1142 g Subst.: 20,9 ccm N (19°, 743 mm).

$C_8H_{14}N_2$ Ber. N 20,3 Gef. N 20,5.

Das *Pikrat* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 134,5—135,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther.

Aus 2 g Dimethyl-äthyl-pyrazol, die mit $1^1/_{10}$ Molg. Äthyljodid 6 Stunden auf etwa 130° erhitzt wurden, erhielt man 1,2 g *1-Äthyl-derivat*. Wasserhelles Öl vom Siedep.$_{13}$ 86—89°.

0,0728 g Subst.: 11,7 ccm N (16°, 759,5 mm).

$C_9H_{16}N_2$. Ber. N 18,4 Gef. N 18,6.

Digitized by Google

Pikrat: Schmelzp. 108—109°; sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Das *1-Propyl-derivat* wurde in genau entsprechender Weise dargestellt. Ausbeute: 0,75 g aus 1 g Ausgangsmaterial. Farbloses Öl. Siedep.$_{12}$ 98—100°.

0,0845 g Subst.: 12,7 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{10}H_{18}N_2$ Ber. N 16,9 Gef. N 17,0.

Pikrat: Schmelzp. 116,5—117°; leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Auch das *1-Isopropyl-derivat* wurde in gleicher Weise gewonnen. Aus 2,7 g Trialkyl-derivat erhielt man 1,9 g. Wasserhelles Öl. Siedepunkt$_{13}$ 90—92°.

0,1436 g Subst.: 21,2 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{10}H_{18}N_2$ Ber. N 16,9 Gef. N 17,1.

Pikrat: Schmelzp. 112,5—113,5°; leicht löslich in Benzol und Alkohol.

1,5 g Dimethyl-äthyl-pyrazol wurden 8½ Stunden mit 1$^1/_{10}$ Molg. Allyljodid auf 135° erhitzt. Ausbeute: 1,0 g *1-Allyl-derivat*. Farbloses Öl. Siedep.$_{14}$ 100—103°.

0,1063 g Subst.: 16,2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,3.

Pikrat: Schmelzp. 75—76°; sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Zur Darstellung des *1-Benzyl-derivates* erhitzte man 2 g Dimethyl-äthyl-pyrazol mit 3 g Benzylchlorid im Ölbad eine halbe Stunde auf 130—150° und dann noch 10 Minuten auf 180°. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise wie bei der oben beschriebenen Benzylverbindung. Ausbeute: 1,9 g. Wasserhelles Öl. Siedep.$_{12}$ 162—164°.

0,0777 g Subst.: 9,2 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{14}H_{18}N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,1.

Pikrat: Schmelzp. 126—127,5°; sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol.

3. *3,5-Diphenyl-4,4-diäthyl-pyrazol und Umwandlungsprodukte.*

Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials, des *Diäthyl-dibenzoylmethans*, hielt man sich teils an die Vorschrift von Freund und Fleischer[1]), teils an die Arbeitweise, die I. Smedley[2]) bei der Synthese des entsprechenden Dimethyl-derivates eingehalten hat. Zu einer Lösung von 26 g Diäthyl-malonylchlorid[3]) in 200 ccm trockenen

[1]) A. 414, 30 (1918). [2]) Soc. 97, 1492 (1910).

[3]) Für freundliche Überlassung dieses Präparates sagen wir der Firma E. Merck verbindlichsten Dank.

Digitized by Google

Benzol gab man nach und nach 2 Molg. Aluminiumchlorid, wobei allmählich eine nicht sehr lebhaft werdende Reaktion einsetzte. Man ließ über Nacht stehen, erwärmte noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, destillierte das überschüssige Benzol ab, versetzte mit Eiswasser und Salzsäure und zog mit Äther aus. Da nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand beim Verreiben mit Petroläther nur halbfest wurde, destillierte man das Ganze im Vakuum. Die unter 15 mm Druck bei 190—210° übergehende Fraktion erstarrte bei der Behandlung mit Petroläther teilweise, die von 210—240° vollständig. Die Gesamtausbeute an reinem, 2 mal aus absolutem Alkohol umkrystallisierten Diketon vom Schmelzp. 104—105° betrug 4,9 g. Das Hauptprodukt der Reaktion war das *2,2-Diäthyl-benzindandion;* das von Freund daneben erhaltene *Lacton* wurde nicht beobachtet.

4 g Diäthyl-dibenzoyl-methans löste man in möglichst wenig heißem Alkohol, gab die $1^1/_2$ fache molekulare Menge Hydrazinhydrat hinzu und erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbad, bis nach etwa $3^1/_2$ Stunde eine Probe nach Abdunsten des Alkohols sich vollständig in Salzsäure 1:1 löste. Beim Erkalten der Lösung krystallisierte das *3,5-Diphenyl-4,4-diäthyl-pyrazol* in nahezu reinem Zustand aus; der Rest wurde aus der Mutterlauge gewonnen. Ausbeute: 3,7 g. Weiße, rhombenförmige Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 155,5°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Äther.

0,1095 g Subst.: 9,7 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{19}H_{20}N_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,3.

Pikrat: Gelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 160—161°; schwer löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Benzol.

Bei gewöhnlicher Temperatur reagierte das Pyrazolenin nicht mit Methyljodid, wohl aber bei 100°. Aus 1,5 g erhielt man 1,75 g *Jodmethylat.* Weiße Nadeln vom Schmelzp. 196,5°.

0,1072 g Subst.: 2,55 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{20}H_{23}N_2J$ Ber. J 30,4 Gef. J 30,2.

Versuche, *Allyljodid* und *Benzyljodid* an das Pyrazolenin anzulagern, lieferten keine brauchbaren Produkte.

Mono- und Di-alkylderivate des 3,5-Diphenyl-pyrazols.

Zur Darstellung des *4-Äthyl-derivates* ging man vom *Monoäthyl-dibenzoyl-methan* aus, das man nach der Vorschrift von Marshall[1]) gewann, jedoch erwies es sich zur Erzielung guter Ausbeuten zweckmäßig, etwa das $1^1/_2$ fache der vorgeschriebenen Menge Benzaldehyd

[1]) Soc. **107**, 519 (1915).

Digitized by Google

anzuwenden. Schmelzp. 87°, wie angegeben. Als man eine konz. Lösung von 1 Molg. des Diketons und $1^1/_2$ Molg. Hydrazinhydrat kurz aufkochte, erstarrte die ganze Masse. Aus Alkohol krystallisiert das *Pyrazol* in büschelförmig verwachsenen Nadeln, die bei 167° schmelzen. Unlöslich in Wasser und konz. Salzsäure, mäßig löslich in Alkohol.

0,1111 g Subst.: 10,9 ccm N (12°, 752 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$ Ber. N 11,3 Gef. N 11,5.

Bemerkenswert ist, daß dieses Pyrazol sich weder in konzentrierter noch in mäßig verdünnter Salzsäure löst. Ebenso verhält sich seine Stammsubstanz, das *3, 5-Diphenyl-pyrazol.* Die schon an sich nur schwache Basizität der Pyrazole wird also durch den Eintritt der beiden Phenylgruppen noch weiter herabgesetzt. Daß im Gegensatz dazu das *gem*-Diäthyl-diphenyl-pyrazol von Salzsäure aufgenommen wird, erklärt sich daraus, daß diese Verbindung eine ditertiäre Base ist. Denn auch die anderen Diphenyl-pyrazole werden durch Alkylierung in der Imidogruppe in säurelösliche Substanzen umgewandelt.

Ein *Pikrat* konnte aus dem 4-Äthyl-3, 5-diphenyl-pyrazol unter den üblichen Bedingungen nicht gewonnen werden, doch mag dies bei anderer Arbeitsweise möglich sein, denn das 3, 5-Diphenyl-pyrazol und die verschiedenen N-Alkylderivate geben sämtlich Pikrate, wenn man sie in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Auch diese Salze sind sämtlich gelb gefärbt, krystallisieren meist in glänzenden, flachen Nadeln und sind in Äther schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich. Das anscheinend noch nicht beschriebene *Pikrat* des *3, 5-Diphenyl-pyrazols* schmilzt bei 161—163°.

Das *1-Methyl-derivat* des 4-Äthyl-diphenyl-pyrazols wurde durch 7 stündiges Erhitzen mit Methyljodid auf 130—140° erhalten. Das Rohprodukt stellte ein dunkles, zähflüssiges Öl dar, das unter 15 mm Druck zwischen 200° und 220° überging und beim Verreiben mit Äther erstarrte. Weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 80—82°. Im allgemeinen leicht löslich.

Pikrat: Glänzende, gelbe Prismen vom Schmelzp. 138—139°.

0,0907 g Subst.: 8,5 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}N_2$ Ber. N 10,7 Gef. N 10,8.

Das *Diäthyl-diphenyl-pyrazol* wurde in entsprechender Weise gewonnen. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmelzp. 63—64° Leicht löslich in Alkohol, Äther und Salzsäure 1 : 1.

0,0987 g Subst.: 8,6 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{19}H_{20}N_2$ Ber. N 10,1 Gef. 10,1.

Digitized by Google

Pikrat: Schmelzp. 122,5—123,5°.

1,7 g Äthyl-diphenyl-pyrazol wurden mit der $1^1/_2$ fach molekularen Menge Benzylchlorid etwa $^1/_2$ Stunde auf 180° und dann nach 10 Minuten auf 180—190° erhitzt. Als man das halbfeste Reaktionsgemisch im Vakuum destillierte, gingen nach einem Vorlauf von Benzylchlorid zwischen 250° und 270° 1,67 g eines zähen, braunen Öls über, das beim Verreiben mit Äther erstarrte. Aus Methylalkohol krystallisiert das *1-Benzyl-derivat* in kugelig verwachsenen Büscheln von Nadeln, die bei 83—83,5° schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse wie die der N-Alkyl-derivate.

0,1002 g Subst.: 7,4 ccm N (14°, 744).

$C_{24}H_{22}N_2$ Ber. N 8,3 Gef. N 8,5.

Pikrat: Schmelzp. 111,5—112,5°.

B. Versuche mit Antipyrin-pseudo-jodalkylaten.

Es genügt, den Verlauf der Spaltung des *Antipyrin-pseudo-jodäthylats* zu beschreiben. Man erhitzte 9 g dieses quartären Salzes vorsichtig mit freier Flamme und erhielt dabei 3,6 g Alkyljodid. Als dieses sorgfältig destilliert wurde, stieg der Siedepunkt sofort auf 70° und blieb bis zum Schluß konstant. Eine Jodbestimmung bestätigte, daß reines *Äthyl*-jodid vorlag.

0,5288 g Subst.: 0,7992 g AgJ. —

C_2H_5J Ber. J 81,4 Gef. J 81,7.

Bei einem anderen Spaltungsversuch kochte man nach dem Abdestillieren des Äthyljodids den Rückstand im Kolben mit wenig Wasser auf, wobei alles in Lösung ging. Schon dies deutete darauf hin, daß das Produkt im wesentlichen aus *Antipyrin* bestand, da dieses in Wasser leicht, das andere mögliche Spaltprodukt, das Dimethylphenyl-5-äthoxy-pyrazol, dagegen darin schwer löslich ist. Als man die wäßrige Lösung erschöpfend mit Äther auszog und diesen dann verdampfte, hinterblieb nur ein geringer Rückstand, der sich als Antipyrin erwies. Ebenso hinterließ die wäßrige Lösung beim Eindampfen Antipyrin neben wenig ungespaltenem quartären Salz. Das Antipyrin wurde durch seinen und seines Pikrats Schmelzpunkt, sowie durch die entsprechenden Mischschmelzpunkte identifiziert.

C. Versuche mit Thiopyrin-pseudo-jodalkylaten.

Die für die Untersuchung verwendeten quartären Salze wurden nach den von Michaelis[1]) gegeben Vorschriften dargestellt und entsprachen in ihren Eigenschaften den Literaturangaben. Noch nicht bekannt waren die folgenden beiden Verbindungen.

[1]) A. **331**, 197 (1904).

Digitized by Google

Thiopyrin-pseudo-jodpropylat. Man kochte 2,5 g Thiopyrin[1]) in alkoholischer Lösung mit $1^1/_{10}$-Molg. n-Propyljodid unter Rückfluß, fällte das entstandene Salz durch absol. Äther und reinigte es durch Umfällen aus Alkohol mit Äther. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 138,5—139,5°.

0,1066 g Subst.: 2,85 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{14}H_{19}N_3JS$ Ber. J 33,9 Gef. J 33,9.

Thiopyrin-pseudo-jodbutylat. Wurde in entsprechender Weise dargestellt. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 95—96°.

0,1048 g Subst.: 2,72 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{15}H_{21}N_3JS$ Ber. J 32,7 Gef. J 32,9.

Es wäre für Vergleichszwecke erwünscht gewesen, auch Jodalkylate höherer Homologe des Thiopyrins darstellen und spalten zu können, doch gelang es nicht, solche Thiopyrine in reinem Zustand zu gewinnen. Der Weg zu ihnen besteht nach Michaelis (a. a. O.) darin, daß man zunächst 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit einem Überschuß des betreffenden Alkyljodids auf hohe Temperatur erhitzt, wobei Jodalkylate des 1-Phenyl-3-methyl-5-jod-pyrazols entstehen. Diese, meist in Wasser schwer löslichen Salze werden durch Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber in die wasserlöslichen Chloride übergeführt, und aus ihnen erhält man durch Behandlung mit Natriumsulfhydrat die Thiopyrine.

Um auf diesem Wege zum *Propyl-thiopyrin* zu gelangen, erhitzte man das genannte gechlorte Pyrazol 10 Stunden mit überschüssigem n-Propyljodid auf 150° und gewann so das *Jodpropylat* des *1-Phenyl-3-methyl-5-jod-pyrazols*, allerdings nur in einer Ausbeute von 50 Proc. d. Th. Weiße Blättchen vom Schmelzp. 225—226°.

0,1055 g Subst.: 2,32 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_{16}N_2J_2$ Ber. J 28,0 Gef. J 27,9.

Die Umwandlung des schwer löslichen Jodids in das wasserlösliche *Chlorid* erfolgte glatt, jedoch erhielt man bei der Einwirkung von Natriumsulfhydrat ein dunkles Öl, das allen Reinigungsversuchen widerstand.

Die Darstellung des n-*Butyl-thiopyrins* scheiterte bereits daran, daß es nicht gelang, das Jodbutylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jod-pyrazols zu erhalten.

Die Spaltungsversuche wurden mit jeweils 3—4 g der quartären Salze ausgeführt. Im folgenden geben wir nur das analytische Material.

---

[1]) Die — freilich nicht ganz korrekte — Bezeichnungsweise von Michaelis ist hier beibehalten worden. Unter „*Thiopyrin*“ ist danach die dem Antipyrin entsprechende geschwefelte Verbindung zu verstehen; unter *Äthyl-thiopyrin* das Homologe, in dem das am Stickstoff haftende Methyl durch Äthyl ersetzt ist usw.

Digitized by Google

Aus dem Jodgehalt der Jodidgemische wurde deren Zusammensetzung berechnet; die so gefundenen Procentzahlen sind in Tab. IV eingesetzt worden.

Thiopyrin-pseudo-jodäthylat. 0,4903 g Subst.: 0,7587 g AgJ. — 0,5228 g Subst.: 0,7969 g AgJ.

CH_3J	Ber.	J 89,42	
C_2H_5J	Ber.	„ 81,37	Gef. J 83,64, 82,39.

Thiopyrin-pseudo-jodpropylat. 0,5596 g Subst.: 0,8416 g AgJ. — 0,5506 g Subst.: 0,8294 g AgJ.

CH_3J	Ber.	J 89,42	
C_3H_7J	Ber.	„ 74,67	Gef. J 81,29, 81,42.

Thiopyrin-pseudo-jodbutylat. 0,5071 g Subst.: 0,7536 g AgJ.

CH_3J	Ber.	J 89,42	
C_4H_9J	Ber.	„ 68,98	Gef. J 80,33.

Thiopyrin-pseudo-jodallylat. 0,4974 g Subst.: 0,7088 g AgJ.

CH_3J	Ber.	J 89,42	
C_3H_5J	Ber.	„ 75,56	Gef. J 77,03.

Äthyl-thiopyrin-pseudo-jodmethylat. 0,4719 g Subst.: 0,7178 g AgJ. — 0,4980 g Subst.: 0,7542 g AgJ.

CH_3J	Ber.	J 89,42	
C_2H_5J	Ber.	„ 81,37	Gef. J 82,22, 81,86.

Allyl-thiopyrin-pseudo-jodmethylat. 0,5740 g Subst.: 0,8220 g AgJ.

CH_3J	Ber.	J 89,42	
C_3H_5J	Ber.	„ 75,56	Gef. J 77,41.

Anhang.

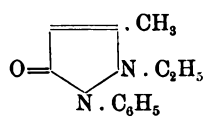
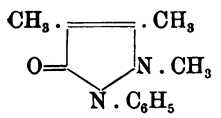
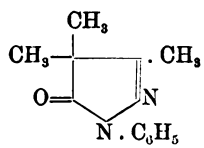
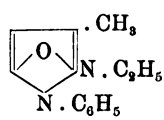
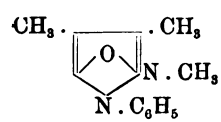
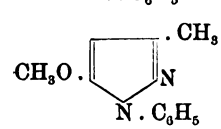
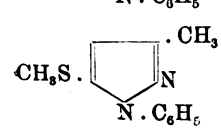
Zur Spektrochemie der Antipyrine.

Die Beschäftigung mit Antipyrin-derivaten gab Anlaß zu prüfen, ob sich spektrochemisch irgend etwas für oder gegen eines der beiden Schemata erbringen lasse, die für das Antipyrin und seine Homologen aufgestellt worden sind.

Entspricht das Antipyrin der gebräuchlichen Knorrschen Formel, so sollte es dem *1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-pyrazolon-(5)*, für das nur die Ketonformel in Frage kommt, optisch ähnlich sein. Ein Antipyrin, das nach der Michaelisschen Phenolbetain-Formel gebaut ist, sollte dagegen in seinen optischen Eigenschaften Körpern, wie dem *1-Phenyl-3-methyl-5-methoxy- oder -5-methylthio-pyrazol* näher stehen.

Digitized by Google

Da es erwünscht war, die Bestimmungen an homogenen Schmelzflüssen anzustellen, das gewöhnliche Antipyrin aber zu hoch schmilzt, wurden statt seiner sein *4-Methyl-derivat* und das *Homo-antipyrin* untersucht. Die folgenden Zusammenstellungen geben die spezifischen Exaltationen dieser Substanzen für beide Formeln berechnet nebst denen der Vergleichsubstanzen wieder.

Formel	t^0	$E\Sigma_o$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_a)$ in %	$(E\Sigma_\gamma-\Sigma_a)$ in %	$E\Sigma_D^{t^0}$
	99,7	+0,94	+1,01	+43	—	+0,7
	99,2	+1,19	+1,27	+48	—	+0,9
	68,8	+1,12	+1,17	+31	—	+0,95
	99,7	−0,23	−0,19	+28	—	−0,5
	99,2	+0,01	+0,07	+33	—	−0,25
	21,6	+0,74	+0,78	+27	—	+0,8
	21,0	+0,47	+0,50	+22	+23	+0,5

Digitized by Google

Die Zahlen sprechen mehr für die Knorrsche Formulierung der Antipyrine, da der Übereinstimmung im Brechungsvermögen größeres Gewicht zukommt, und zudem das sich aus den Betain-Formeln für die Antipyrine ergebende Verhältnis von Brechungs- zu Zerstreuungsvermögen nach sonstigen Erfahrungen den Eindruck der Unwahrscheinlichkeit macht. Allerdings sind zwei Einschränkungen geboten. Erstens ist das zum Vergleich herangezogene Trimethyl-phenyl-pyrazolon nicht völlig gleichartig wie die Antipyrine gebaut, und die verschiedene Lage der Doppelbindung übt einen gewissen Einfluß auf die spektrochemischen Werte aus, der vielleicht auch in der Abweichung hinsichtlich der Dispersion zum Ausdruck kommt. Zweitens lassen sich die theoretischen Werte der Molrefraktion und -Dispersion für betainartige Antipyrine nicht sicher berechnen, da die optischen Äquivalente für fünfwertigen Stickstoff in so eigenartiger Bindung nicht bekannt sind, und man statt ihrer die Atomrefraktionen des Oximidostickstoffs $^{O}N^{=C}$ benutzen mußte.[1]) Die spektrochemischen Daten bilden daher nur ein Wahrscheinlichkeitsargument für die Knorrsche Formulierung, jedoch keinen sicheren Beweis.

Das Material, aus dem die obigen $E\Sigma$-Werte berechnet sind, folgt hier.

4-*Methyl-antipyrin.* $d_4^{100,3} = 1{,}0668$; daraus $d_4^{99,2} = 1{,}0679$. — $n_\alpha = 1{,}55411$, $n_{He} = 1{,}56064$, $n_\beta = 1{,}57744$ bei 99,2°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O''N^{II\,C-N-CO}\rceil_4$ (202,13)	58,27	58,70	1,41
Ber. für $C_{12}H_{14}O{<}N^{II\,O-N=C}\rceil_5$ (202,13)	60,64	61,12	1,57
Gef.	60,67	61,26	2,09.

Homo-antipyrin. $d_4^{99,7} = 1{,}0692$. — $n_\alpha = 1{,}54945$, $n_{He} = 1{,}55566$, $n_\beta = 1{,}57182$ bei 99,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O''N^{II\,C-N-CO}\rceil_4$ (202,13)	58,27	58,70	1,41
Ber. für $C_{12}H_{14}O{<}N^{II\,O-N=C}\rceil_5$ (202,13)	60,64	61,12	1,57
Gef.	60,18	60,74	2,01.

1-*Phenyl-2, 3, 4-trimethyl-pyrazolon*-(5). $d_4^{68,8} = 1{,}0435$. — $n_\alpha = 1{,}52937$, $n_{He} = 1{,}53468$, $n_\beta = 1{,}54870$ bei 68,8°.

[1]) B. 57, 456 (1924).

Digitized by Google

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für	$C_{12}H_{14}O''^{N-N=C\ C-N-CO}\urcorner_3$ (202,13)	57,51	57,92	1,38
	Gef.	59,78	60,28	1,81.

1-*Phenyl-3-methyl-5-methoxy-pyrazol.* $d_4^{21,6} = 1{,}1147$. — $n_\alpha = 1{,}569\,09$, $n_{He} = 1{,}575\,33$, $n_\beta = 1{,}591\,31$ bei 21,6°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{12}O{<}N^{II\,N-N=C}\urcorner_4$ (188,12)	53,91	54,33	1,39
	Gef.	55,30	55,79	1,76.

1-*Phenyl-3-methyl-5-methylthio-pyrazol.* $d_4^{21,0} = 1{,}1464$. — n_α 1,601 95, $n_{He} = 1{,}608\,75$, $n_\beta = 1{,}62\,597$, $n_\gamma = 1{,}641\,78$ bei 21,0°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_{11}H_{12}S{<}N^{II\,N-N=C}\urcorner_4$ (204,19)	60,15	60,62	1,60	2,61
	Gef.	61,10	61,65	1,95	3,22.

Erwähnt sei schließlich noch, daß man die Absicht hatte, auch das *1-Phenyl-4-äthyl-pyrazolon*-(5), das nach Blaise und Luttringer[1]) bei 78° schmilzt, spektrochemisch zu untersuchen. Als man diesen Körper auf dem von jenen Autoren gewiesenen Wege zu bereiten suchte, erhielt man eine Substanz, die zwar die gewünschte Zusammensetzung besaß, jedoch bei 114—115,5° schmolz.

0,1138 g Subst.: 0,2929 g CO_2, 0,0630 g H_2O.[2])

$C_{11}H_{12}ON_2$	Ber.	C 70,2	H 6,4
	Gef.	„ 70,2	„ 6,2.

Da die Verbindung wegen ihres über 100° liegenden Schmelzpunktes für unsere Zwecke nicht verwendbar war, haben wir uns nicht weiter mit ihr beschäftigt.

[1]) Bl. [3] **33**, 773 (1905).

[2]) Analyse von Herrn E. Wolter.

(Geschlossen am 17. Juli.)

Digitized by Google